

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

Diplomová práce

Legované niklové slitiny

Alloyed nickel alloys

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Pavel Kohut**
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství
Studijní obor: 3911T029 Neželezné kovy a speciální slitiny
Téma: **Legované niklové slitiny**
Alloyed nickel alloys
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše o problematice slitin na bázi niklu se zaměřením na:
 - základní charakteristiku legovaných slitin
 - možné technologie přípravy tohoto typu slitin se zaměřením na legování těžkovitými kovy
 - směrová krystalizace – základy technologie, možnosti použití pro niklové slitiny, aplikace
2. Experimentální část
 - příprava vzorků na hodnocení strukturních a mikrostrukturních charakteristik
 - fázová analýza, srovnání s binárními a ternárními diagramy

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] WESSEL, J. K. The Handbook of Advanced Materials. Hoboken, 2004, 645 s.
- [2] HERNAS, A., JONŠTA, Z. et al. Žárupevné oceli a slitiny. Žilina, 2002, 392 s.
- [3] POPOVIČ, J. Studium fázových rovnováh v niklových slitinách s intermetalickými fázemi. Disertační práce, Masarykova univerzita, školitel: doc. RNDr. P. Brož, Ph.D., Brno, 2009, 103 s.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.**

Datum zadání: 28.11.2014

Datum odevzdání: 20.04.2015


prof. Ing. Miroslav Kurs, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2014/2015.

Ostrava 4. 11. 2014


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 20.4.2015

.....Radek Petr.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Děkuji paní Ing. Jitce Malcharczikové, Ph.D. za poskytnuté rady, podněty a za odborné vedení diplomové práce. Děkuji panu Ing. Martinu Pohludkovi, Ph.D. za pomoc a poskytnuté rady během přípravy experimentálních vzorků této práce.

Poděkování patří i mé rodině za materiální a psychickou podporu poskytnutou během celé doby mého studia i při tvorbě této diplomové práce.

Při řešení této práce bylo využito zařízení, pořízené v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0040 “Regionální materiálově technologické výzkumné centrum” – zařízení na odstředivé odlévání kovů a slitin Supercast 13, elektroerozivní drátová řezačka typu EDM CHMER W5F, řádkovací elektronový mikroskop QUANTA FEG 450 vybavený sondou APOLLO X a zařízení na usměrněné tuhnutí kovů a slitin Linn FRV-5-40/550/1900. Práce byla zpracována díky podpoře projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti“ financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a projektu SP 2015/70 “ Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

Anotace

Tato diplomová práce poskytuje přehled vývoje niklových slitin z hlediska legování, výskytu fází ve struktuře niklových slitin, přípravy usměrněných struktur a monokrystalů. Práce se zaměřuje zejména na možné technologické metody přípravy usměrněných struktur a monokrystalů, jejichž významnou oblastí aplikace je energetický a letecký průmysl. Pro přípravu těchto slitin je stěžejní Bridgmanova metoda směrové krystalizace, použití krystalografického zárodku, případně metody selekce zárodků během směrové krystalizace. Pozornost je zaměřena na přirozeně vláknité slitiny na bázi Ni-Al-Mo, krystalizované „in situ“, jejichž příprava a metalografická struktura je v teoretické části práce detailněji popsána. Praktická část této práce je věnována přípravě vzorků o chemickém složení blízkém slitině IC6SX. Sledován je zejména vliv rychlosti směrové krystalizace na výslednou strukturu připravených vzorků, hodnocenou na základě provedené EDS analýzy.

Klíčová slova: niklové slitiny, směrová krystalizace, Bridgmanova metoda, slitina Ni-Al-Mo, „in situ“ kompozity

Annotation

This diploma thesis deals with the overview of development of nickel based alloys in terms of alloying, the occurrence of phases in nickel alloys structure and preparation of directional solidification and single crystals production. This work focuses especially on technological methods in preparation of directional solidification and single crystals production which are mainly used in energy and aircraft industry. In the preparation of these alloys the Bridgman method of directional solidification, usage of crystal seeds and eventually, selection of seeds during directional solidification are the most important. Attention is concentrated on directionally solidified Ni-Al-Mo “in situ” composites whose preparation and metallographic structure are discussed in the theoretical part of this work. Practical part of this work is devoted to preparation of samples with chemical composition close to the alloy IC6SX. There is particularly explored the effect of withdrawal rate on final microstructure of prepared samples. The microstructure of prepared samples is evaluated with EDS analysis.

Key words: nickel alloys, directional solidification, Bridgman method, Ni-Al-Mo alloy, „in situ“ composites

Seznam použitých značek, veličin a jejich jednotek

<u>Značka</u>	<u>Jednotka</u>	<u>Veličina (význam)</u>
KPC (fcc)	-	kubická plošně centrovaná mřížka
KSC (bcc)	-	kubická středově centrovaná mřížka
IC6SX	-	slitina Ni-Al-Mo
hm. %	[%]	hmotnostní procenta
at. %	[%]	atomární procenta
T	[°C]	teplota
R _m	[MPa]	mez pevnosti v tahu
R _e	[MPa]	mez kluzu
R _{p0,2}	[MPa]	mez kluzu při 0,2 % plastické deformaci (smluvní mez kluzu)
ρ	[g·cm ⁻³]	hustota
D _L	[m ² ·s ⁻¹]	difuzní koeficient v kapalně fázi (v likvidu)
k	[1]	rozdělovací koeficient prvku B v základní látce A
L	-	kapalná fáze (likvidus)
α	-	molybdenová fáze
β	-	fáze NiAl
γ	-	tuhý roztok niklu
γ'	-	fáze Ni ₃ Al
EDS	-	energieově disperzní spektroskopie

Obsah

1. Úvod.....	2
2. Historie niklových slitin.....	3
3. Struktura niklových superslitin	5
3.1. Vliv legujících prvků	5
3.2. Fáze γ a γ'	8
3.3. Karbidické a boridické fáze	12
4. Niklové slitiny s řízenou krystalizací	13
4.1. Slitiny s kolumnárně usměrněnou strukturou	15
4.2. Monokrystalické slitiny	16
4.3. Metody přípravy slitin s usměrněnou strukturou	18
4.3.1. Směrová krystalizace.....	19
4.3.2. Bridgmanova metoda	20
4.3.3. Lopatky turbín s usměrněnou strukturou	21
4.4. Vlákňité kompozity krystalizované „in situ“	22
5. Směrově krystalizované slitiny na bázi Ni-Al-Mo.....	23
5.1. Příprava slitin.....	24
5.2. Fázové složení slitin.....	26
5.3. Mikrostruktura slitin	28
5.4. Mechanické vlastnosti slitin.....	33
6. Cíle práce.....	35
7. Praktická část.....	36
7.1. Odlití a směrová krystalizace vzorků.....	36
7.2. Příprava vzorků pro metalografické pozorování	38
7.3. Hodnocení makrostruktury vzorků	39
7.4. Hodnocení mikrostruktury vzorků.....	42
7.5. EDS analýza vzorků.....	48
7.6. Hodnocení pórovitosti a mikrotvrdosti vzorků.....	57
7.7. Dílčí závěry.....	60
8. Závěr.....	62
9. Seznam použité literatury	64

1. Úvod

V dnešní době se používá celá řada zajímavých materiálů. Ty se vyznačují speciálními fyzikálními, chemickými, technologickými a především mechanickými vlastnostmi. Bez těchto materiálů by nebylo možné dosahovat každodenního technického pokroku.

Dnes používané materiály se významným způsobem liší od materiálů používaných v minulých letech, staletích a tisíciletích. V průběhu mnoha let došlo k výraznému postupu ve vývoji těchto materiálů. Porovnáním dnešních konstrukčních materiálů s dříve používanými materiály je viditelný také směr vývoje nových typů materiálů.

Přísnější požadavky kladené na dnes vyráběná zařízení, vedou k vývoji materiálů, které jsou, oproti svým předchůdcům, odolnější, lehčí, všestrannější a v neposlední řadě hraje roli i jejich cena a estetické hledisko. Právě neustále se zvyšující nároky koncových spotřebitelů nutí vývojové pracovníky a výzkumníky hledat dokonalejší typy materiálů.

Klíčem k úspěchu v mnoha technických odvětvích bylo vytvoření slitin vhodných vlastností. V současnosti již neexistuje oblast techniky, která by pro konstrukční aplikace nevyužívala určitý typ slitin. I přes tisíce nově vyvinutých slitin, nebyla zatím objevena žádná slitina, která by byla univerzální pro mnoho oblastí použití. Z tohoto důvodu se výzkum zaměřuje na oblasti speciálních druhů slitin, kompozitních materiálů, intermetalických sloučenin a mnoho dalších s nadějí, že bude objevena „univerzální“ slitina pro mnoho oblastí použití.

Zajímavou skupinou jsou slitiny niklu. V současnosti je známa již celá řada slitin niklu, které se z důvodu vysokých pevnostních vlastností a možností vysokoteplotních aplikací označují jako superslitiny. Ke zvýšení pevnostních vlastností přispěly také speciální metody modifikace mikrostruktury, kterými jsou směrová krystalizace a s ní spjatá příprava monokrystalů. Diplomová práce se bude ve své teoretické části věnovat přípravě niklových slitin metodami směrové krystalizace. Detailněji budou popsány technologické metody přípravy a struktura slitin na bázi Ni-Al-Mo, připravovaných metodou směrové krystalizace. Praktická část této práce bude zaměřena na vzorky slitiny na bázi Ni-Al-Mo o chemickém složení blízkém slitině IC6SX, což je slitina na bázi Ni_3Al . Na připravených vzorcích bude pozorován zejména vliv rychlosti směrové krystalizace na výslednou strukturu slitiny.

2. Historie niklových slitin

Zvyšující se požadavky na vlastnosti konstrukčních materiálů vedly k rozvoji mnoha typů nových slitin. Centrem pozornosti se staly rovněž slitiny niklu, které splňovaly vyšší pevnostní i korozní požadavky, kladené zejména v oblastech vysokoteplotních aplikací. Z důvodu vysokých pevnostních a korozních vlastností získaly niklové slitiny označení superslitiny [1].

Zvýšených pevnostních a korozních vlastností niklových slitin bylo dosaženo modifikací chemického složení, struktury a vhodnými technologiemi přípravy. Vývoj niklových superslitin začal ve 20. letech 20. století, kdy byla v USA vynalezena niklová superslitina Monel K-500, což byla slitina na bázi Ni-Cu s přídavkem Al, Ti a C. Další významnou skupinou niklových superslitin byly slitiny Nimonic, vyvinuté v Anglii ve 40. letech 20. století, což jsou slitiny na bázi Ni-Cr se zvýšenou odolností proti creepu (tečení) [2].

Se vzestupným vývojem jednotlivých niklových superslitin docházelo rovněž ke vzrůstu obsahu legujících prvků, které jsou přidávány za účelem zpevnění matrice slitiny tuhým roztokem, precipitačně, případně pomocí karbidů. Jako příklad můžeme uvést již zmíněné slitiny Nimonic. Prvním typem byla tvářená slitina Nimonic 75 s nízkým obsahem legujících prvků (tab. 1), využívající zpevnění zejména tuhým roztokem. Nástupci slitiny Nimonic 75 byly tvářené slitiny Nimonic 80 a Nimonic 115 se značně vyšším obsahem legujících prvků (tab. 1), využívající zpevnění precipitační, což je zajištěno přídavkem Al a Ti. U slitiny Nimonic 115 dochází kromě precipitačního zpevnění rovněž ke zpevnění tuhého roztoku, což je zajištěno přídavkem Co a Mo. Slitiny Nimonic 80 a Nimonic 115 byly vyvinuty za účelem použití na lopatky plynových turbín [2].

Tab. 1 Chemické složení slitin Nimonic [1,2]

<i>Typ slitiny</i>	Chemické složení [%]									
	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	C	Fe	B	Jiné
Nimonic 75	77,080	19,50	-	-	0,40	0,15	0,12	2,50	-	max. 0,25 Cu
Nimonic 80	76,297	20,00	-	-	2,30	1,30	0,05	-	0,003	0,05 Zr
Nimonic 115	55,760	15,00	15,00	4,00	4,00	5,00	0,20	1,00	-	0,04 Zr

Složení slitiny a tedy množství legujících prvků závisí na požadovaných vlastnostech slitiny a specifických požadavcích s ohledem na podmínky pracovního prostředí. V důsledku toho byla vyvinuta celá řada významných slitin, nacházejících uplatnění v mnoha technických

oblastech. Nejnovější niklové superslitiny obsahují značné množství legujících prvků, typicky od 10 do 18 prvků, jejichž kombinace a obsahy jsou značně proměnlivé [2].

Niklové superslitiny se uplatňují zejména v průmyslu vyrábějícím plynové turbíny pro letectví a také stacionární turbíny v energetice. Například slitiny typu Inconel byly vyvinuty za účelem zvýšení odolnosti vůči vysokoteplotní korozi tzv. „hot corrosion“, způsobené zejména škodlivým vlivem plyných sloučenin síry za zvýšených teplot. Typickými představiteli slitin Inconel jsou lité slitiny označované IN 738 nebo IN 939, které se používají jako materiály pro stacionární turbíny. Jejich chemické složení je uvedeno v tabulce 2. V Polsku se vyrábí lité slitiny typu Rene 77 a Rene 80, které se používají jako materiál pro výrobu lopatek parních turbín. Chemické složení těchto slitin je rovněž uvedeno v tabulce 2. Uvedené modernější niklové superslitiny obsahují, v porovnání se slitinami typu Nimonic, již podstatně větší množství legujících prvků [2].

Tab. 2 Chemické složení slitin Inconel a Rene [1,2]

<i>Typ slitiny</i>	Chemické složení [%]									
	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	C	B	Zr	Jiné
IN 738	61,070	16,00	8,50	1,75	3,40	3,40	0,17	0,010	0,10	2,60 W, 2,00 Nb
IN 939	48,251	22,50	19,00	-	1,90	3,70	0,15	0,009	0,09	2,00 W, 1,40 Ta, 1,00 Nb
Rene 77	58,075	15,00	15,00	4,20	4,30	3,30	0,07	0,015	0,04	-
Rene 80	60,285	14,00	9,50	4,00	3,00	5,00	0,17	0,015	0,03	4,00 W

Vývojem niklových slitin pro energetiku, průmysl a další odvětví se zabývá americká společnost Special Metals, která je také předním světovým výrobcem těchto slitin a jejíž zákaznické portfolio zahrnuje přes sto druhů niklových slitin, z nichž více než 80% tato firma sama vyvinula. Společnost vlastní ochranné známky slitin Inconel®, Nimonic®, Monel®, Incoloy®, Udimet®/Udimar®, Brightray®, Nilo®/Nilomag®, Nickel/Duranickel® [3].

3. Struktura niklových superslitin

Požadovaná struktura niklových superslitin je úzce spjata s oblastí použití konkrétního typu slitiny. Od nároků kladených na slitiny se odvíjí množství legujících prvků a rovněž technologie přípravy. Z hlediska technologie přípravy je možné klasifikovat niklové superslitiny do následujících skupin [1,2]:

- slitiny tvářené
- slitiny odlévané (zejména vakuově)
- slitiny s usměrněnou krystalizací
 - kolumnární tzv. DS slitiny (directionally solidified), případně označení CGDS slitiny (columnar grain directionally solidified)
 - monokrystalické tzv. SC slitiny (single crystal), případně označení SCDS slitiny (single crystal directionally solidified)
- slitiny zpevněné disperzně oxidy tzv. ODS slitiny (oxide dispersion strengthened)
- slitiny připravované metodami práškové metalurgie (PM – powder metallurgy)
- slitiny nové generace

3.1. Vliv legujících prvků

Legující prvky a jejich kombinace jsou do niklových slitin přidávány za účelem modifikace struktury a tím také jejich vlastností. Legováním lze dosáhnout například změny hustoty, pevnostních a únavových vlastností, creepové odolnosti a odolnosti vůči vysokoteplotní korozi tzv. „hot corrosion“. Z hlediska působení legujících prvků na strukturu niklových superslitin můžeme rozdělit prvky do pěti hlavních skupin [2]:

- 1) prvky zpevňující matici - tuhý roztok γ
- 2) prvky tvořící intermetalickou fázi γ' (A_3B)
- 3) prvky ovlivňující strukturu hranic zrn
- 4) prvky tvořící karbidické a boridické fáze
- 5) nežádoucí příměsi

V niklových superslitinách tvoří matici nikl, který se vyznačuje mřížkou KPC. Rozpustnost legujících prvků je dána především koncentrací niklu v daném typu slitiny. Matrice niklu může být částečně nahrazena železem, nicméně vyšší obsahy železa vedou ke snížení žáruvzdornosti v důsledku malé přilnavosti vznikajících oxidů železa k základnímu materiálu. Může rovněž docházet k tvorbě nežádoucích intermetalických fází [2].

Velmi významným prvkem z hlediska modifikace mikrostruktury je hliník. Přidávkem hliníku dojde k vyloučení zpevňující intermetalické fáze γ' , ve stechiometrickém složení A_3B , tedy Ni_3Al . Neméně významným prvkem, který se vyskytuje snad ve všech typech niklových superslitin v množství 5 až 30 hm. %, je chrom. Chrom působí na zpevnění matrice a především zvyšuje odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci. Dalším pozitivním účinkem chromu je tvorba vysoce stabilního karbidu $Cr_{23}C_6$, který se v niklových superslitinách vylučuje na hranicích zrn a defektech krystalové struktury, čímž zvyšuje odolnost vůči creepu. Podmínkou je však vyloučení karbidu $Cr_{23}C_6$ ve formě jemných částic [2].

Za účelem zpevnění matrice niklu (γ) se používá zejména molybden a wolfram. Molybden a wolfram patří mezi těžkovytavitelné kovy, což může způsobovat problémy během přípravy niklových slitin. Oba zmíněné prvky jsou z důvodu velkých atomových poloměrů vhodné pro tzv. zpevnění tuhým roztokem. V niklových superslitinách je převážné množství molybdenu a wolframu vázáno v intermetalické fázi γ' . Při zvýšených obsazích (> 6 at. %) tvoří tyto prvky spolu s uhlíkem karbidy typu M_6C (Mo_6C , W_6C), nebo spolu s borem může tvořit molybden borid typu M_3B_2 (Mo_3B_2) [2].

Při nadměrném obsahu chromu, molybdenu a wolframu může docházet ke vzniku tzv. topologicky těsně uspořádaných fází (TCP fáze – topologically close-packed phases). Vznik těchto fází je nežádoucí, jelikož se zpravidla vylučují v křehké destičkové morfologii, která narušuje mikrostrukturu slitiny a následně vede k destrukci materiálu. Topologicky těsně uspořádané fáze obsahující chrom, molybden a wolfram se označují jako σ fáze, μ fáze, případně mohou tvořit fáze Lavesovy. Sigma fáze se vyznačuje tetragonální mřížkou s jehlicovitou nebo blokovou morfologií a vede ke snížení creepové odolnosti a tažnosti za pokojových teplot. Může mít chemické složení například $FeCr$, $FeCrMo$ nebo $CrNiMo$. Na vznik fáze σ má vliv obsah uhlíku ve slitině, přičemž vyšší pravděpodobnost vzniku této fáze je při malých koncentracích uhlíku. Při vyšších koncentracích uhlíku dochází přednostně ke vzniku karbidů, na úkor vzniku topologicky těsně uspořádaných fází. Fáze μ vykazuje romboedrickou mřížku a složení typu A_6B_7 , tudíž při nadměrném obsahu (překročení určité mezní koncentrace) molybdenu nebo wolframu může dojít ke vzniku fází Mo_6Ni_7 a W_6Ni_7 . Bylo prokázáno, že vznik fáze μ podporuje přítomnost zvýšeného množství kobaltu a železa. Lavesovy fáze jsou elektronové sloučeniny prvků, u nichž je rozdíl v poloměru atomů 30 %. V niklových superslitinách mají Lavesovy fáze acikulární morfologii a vedou ke snížení meze kluzu a tažnosti za pokojových teplot [2,4,5].

Odolnost vůči creepu je možné zlepšit legováním borem, zirkoniem, hafniem, a to již při malých koncentracích těchto prvků. Pro zlepšení odolnosti vůči creepu se přidává do 0,02 hm. % boru, do 0,05 hm. % zirkonia a do 2,0 hm. % hafnia. Studie prokázaly, že tyto prvky mají vliv na morfologii precipitátů vyskytujících se po hranicích zrn [2].

zpevňující tuhý roztok
 tvořící fázi γ'
 odlivňující hranice zrn
 zvyšující odolnost proti oxidaci nežádoucí

III A IV A V A VI A VII A VIII A

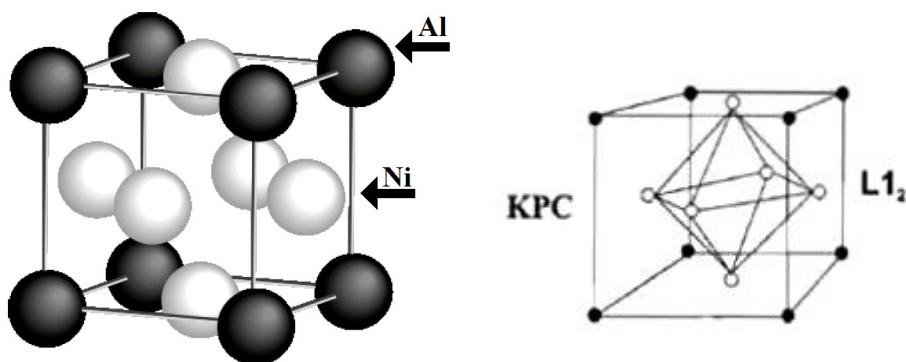
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	MC	MC	M ₂₃ C ₆				
Y	Zr	Nb	Mo				
	MC	MC	M ₆ C				
La + Ce U.	Hf	Ta	W	Re?			
	MC	MC	M ₆ C				

7

3.2. Fáze γ a γ'

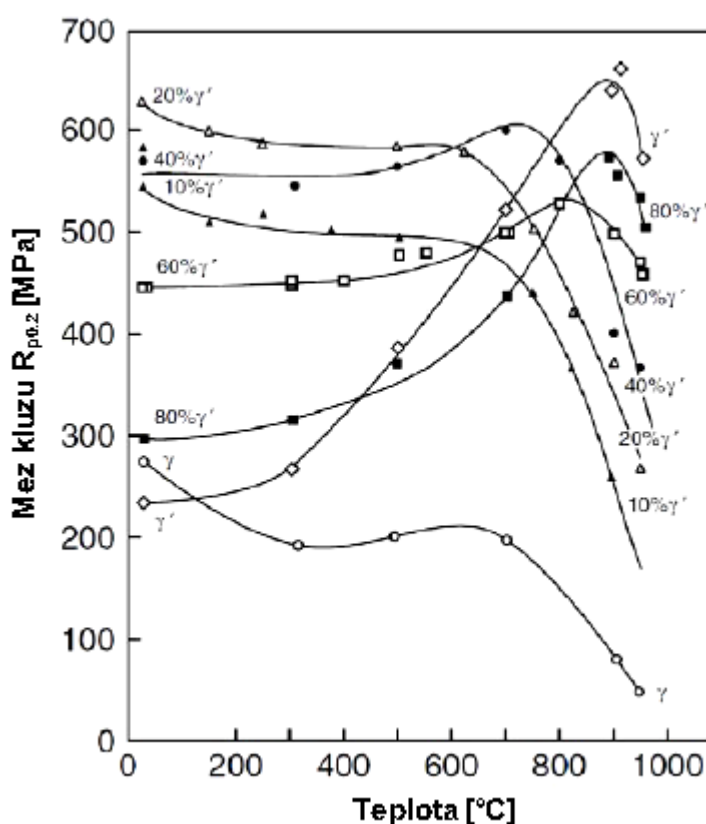
Základem většiny moderních niklových superslitin jsou fáze γ , což je v podstatě tuhý roztok niklu a fáze γ' , což je intermetalická fáze s chemickým složením Ni_3Al , kde může být část hliníku nahrazena titanem. V tomto případě označujeme fázi obecně $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$. Tuhý roztok niklu γ tvoří v podstatě matici superslitiny a vyznačuje se mřížkou typu KPC. Nikl vykazuje značnou míru rozpustnosti prvků, čímž dochází k tvorbě tuhých roztoků. Nejčastěji se jedná o substituční tuhé roztoky, takže se využívá zejména principu zpevnění matrice tuhým roztokem. Podmínkou pro tvorbu substitučních tuhých roztoků je velikostní poměr atomu niklu a substitučního atomu. Rozdíl obou atomů může být maximálně 13 %. Nejvhodnějším prvkem pro substituční zpevnění je wolfram, nicméně používá se také molybden a kobalt. V menší míře může matrice obsahovat také hliník, titan a vanad. Vysoká hodnota součinitele samodifuze niklu působí negativně na žárupevnost niklových superslitin. Řešením tohoto problému je přidavek chromu, který rovněž zpevňuje matici a navíc vytváří ochrannou vrstvu oxidu Cr_2O_3 na povrchu slitiny. Tato vrstva zabraňuje difuzi nežádoucích prvků do slitiny. Nejvyšší podíl na zpevnění matrice γ má precipitace fáze γ' (Ni_3Al) [2,4].

Fáze γ' je intermetalická fáze se stechiometrickým poměrem A_3B , tedy Ni_3Al . Fáze γ' vykazuje vysoce uspořádanou strukturu (obr. 2) označovanou jako Ll_2 (Cu_3Au). Jedná se o uspořádání na dlouhou vzdálenost LRO (long range order). Toto uspořádání se vyznačuje čtyřmi atomy na elementární buňku, přičemž tři jsou atomy niklu nacházející se ve středech stěn a jeden rohový atom je atom hliníku (obr. 2). Ve struktuře Ni_3Al může být část hliníku nahrazena titanem $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$. Fáze γ' je, stejně jako matrice (tuhý roztok niklu) γ , tvořena mřížkou typu KPC. Vlivem toho vykazuje rozhraní mezi fázemi vysoký stupeň koherence, čímž dochází k dlouhodobému koherentnímu vytvrzení superslitiny [2,4].



Obr. 2 Struktura Ni_3Al typ Ll_2 [6,7]

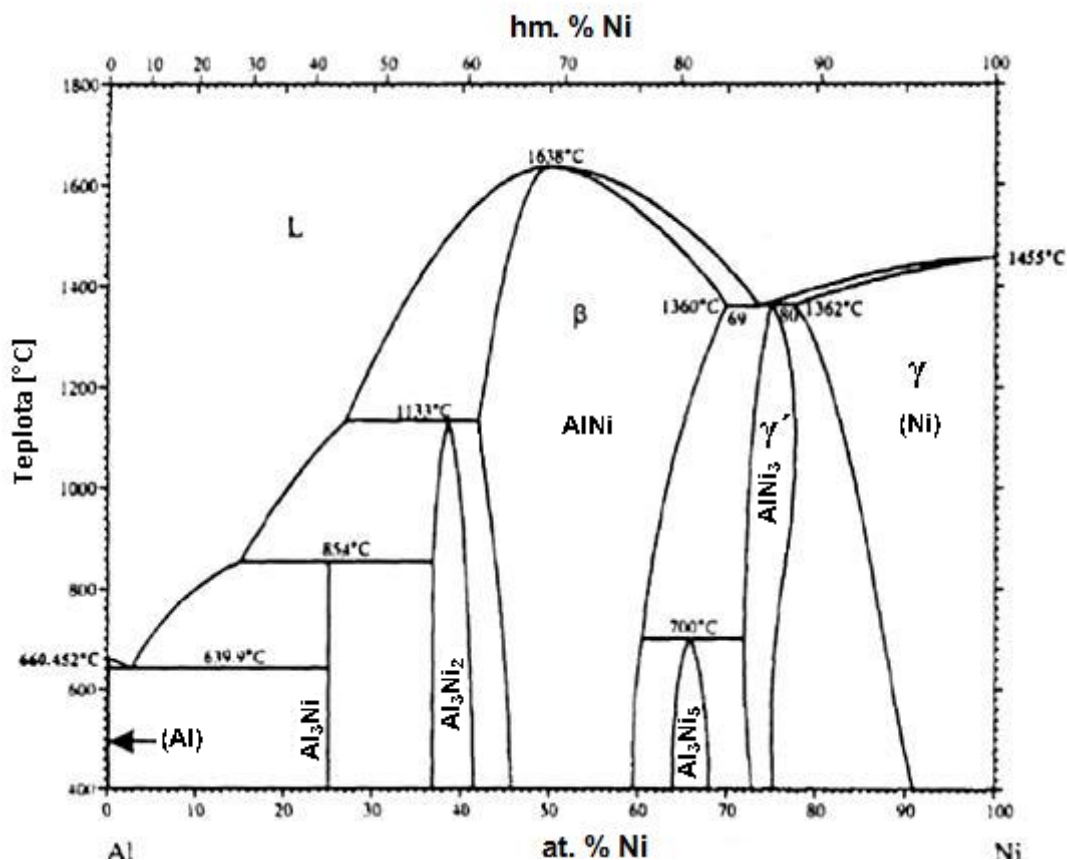
Objemový podíl fáze γ' a její tvar závisí zejména na množství hliníku, titanu, tantalu a niobu ve slitině. Zvýšené množství kobaltu, chromu, wolframu, molybdenu a železa ve slitině snižuje rozpustnost hliníku v matici γ , což vede ke vzrůstu objemového podílu fáze γ' . Navíc wolfram, molybden a kobalt vedou ke zvýšení koherence fází γ a γ' v důsledku zvýšení parametru mřížky vlivem tvorby substitučních tuhých roztoků. Naopak prvky tantal, niob a uhlík snižují koherenci fází γ a γ' , čímž dochází ke vzniku napětí na mezifázové hranici. V důsledku toho dochází k nárůstu tvrdosti a meze pevnosti v tahu. Objemový podíl fáze γ' silně ovlivňuje závislost meze kluzu superslitin na teplotě. Mez kluzu superslitin s podílem fáze γ' navíc vykazuje anomální závislost na teplotě (obr. 3) [2].



Obr. 3 Závislost meze kluzu niklových slitin s různým objemovým podílem fáze γ' na teplotě [5]

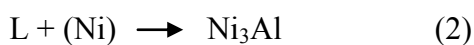
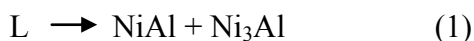
Vznikem intermetalické fáze Ni_3Al se zabývali zejména M. F. Singleton a H. Okamoto [8,9]. Verze výkladu vzniku Ni_3Al obou autorů byly značně odlišné. Řadu let se vycházelo ze Singletonova binárního diagramu, který popisuje vznik Ni_3Al reakcí peritektickou mezi likvidem a fází NiAl (β) při 1395 °C a následně eutektickou reakcí při 1385 °C z likvidu. Nové studie prováděné na systému Al-Ni ukázaly, že reakce vzniku Ni_3Al probíhají

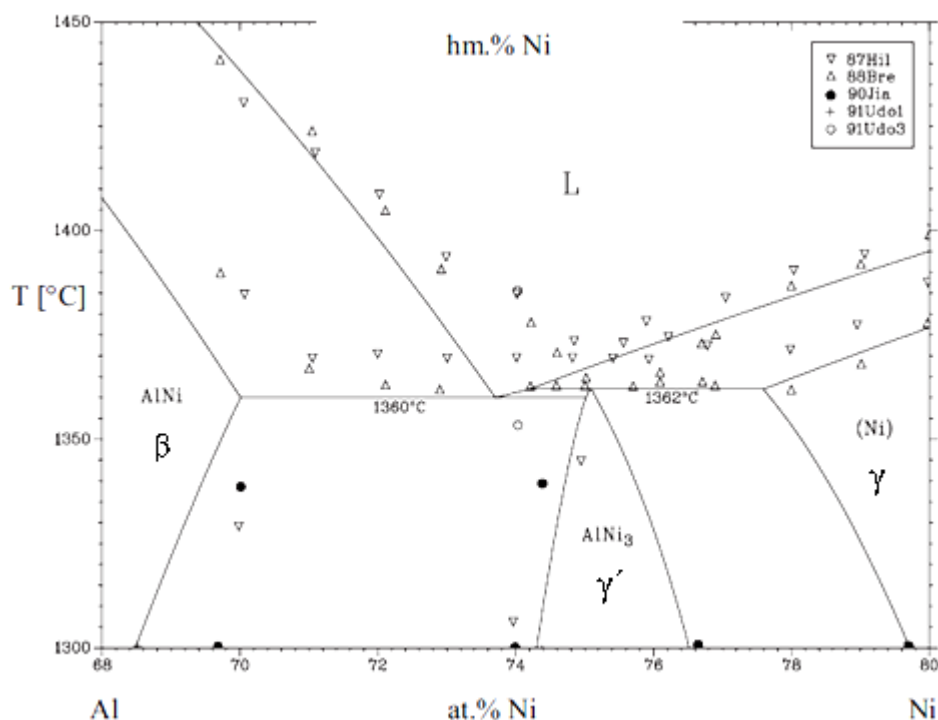
pravděpodobně v opačném pořadí a za nižších teplot, z čehož vychází verze binárního diagramu od Okamota (obr. 4) [7,8,9].



Obr. 4 Okamotův binární diagram Al-Ni [7]

Tato skutečnost byla doložena na základě výzkumu dvoufázové oblasti NiAl + Ni₃Al pomocí metod EDX analýzy (mikrosonda), TEM (transmisní elektronová mikroskopie), DTA (diferenční termická analýza), metalografie a Knudsenovy efúzní hmotnostní spektrometrie. Jednalo se tedy o náročný výzkum, který však odhalil pravděpodobný vznik intermetalické sloučeniny Ni₃Al. Ze získaných výsledků byl určen vznik Ni₃Al částečně reakcí eutektickou z likvidu za vzniku fází NiAl a Ni₃Al při 1360 °C, vyjádřenou rovnicí 1, a zejména reakcí peritektickou při teplotě 1362 °C, kdy vzniká Ni₃Al z likvidu a tuhého roztoku niklu, což vyjadřuje rovnice 2. Detail binárního diagramu Al-Ni zachycující oblast vzniku Ni₃Al je na obrázku 5 [8,9].





Obr. 5 Detail binárního diagramu Al-Ni – oblast vzniku Ni_3Al [9]

Při ochlazování dochází k vylučování precipitátů fáze Ni_3Al struktury $L1_2$ (koherentních s maticí struktury KPC) z přesyceného tuhého roztoku niklu (γ). Struktura Ni_3Al (A_3B) se vyznačuje velkou vazebnou silou mezi atomy AB, v důsledku toho vykazuje intermetalická sloučenina Ni_3Al vysokou pevnost, avšak na úkor tažnosti, která se zpravidla pohybuje v nízkých hodnotách. Princip zpevnění superslitin pomocí fáze γ' je prostý. Vyloučené precipitáty fáze γ' jsou účinnou překážkou pro pohyb dislokací. K tomu, aby pronikly dislokace do precipitátů γ' je potřeba vznik vrstevných poruch nebo antifázových hranic v částicích γ' , což vyžaduje velké množství energie. V závislosti na velikosti a hustotě rozmístění částic γ' pak dochází k mechanismu protínání precipitátů dislokacemi tzv. Friedlovo protínání nebo k mechanismu obcházení precipitátů dislokacemi tzv. Orowanovým mechanismem za vzniku Orowanovy smyčky [4,5,7].

Ve slitinách obsahujících nad 4 hm. % niobu nebo nad 10 hm. % tantalu může docházet k vylučování metastabilní fáze označované jako γ'' (případně γ^*). Fáze γ'' má chemické složení Ni_3Nb nebo Ni_3Ta a vykazuje mřížku tetragonální prostorově centrovanou. Tato fáze se nejčastěji vylučuje ve formě jemných destičkovitých precipitátů a je, stejně jako fáze γ' , koherentní s maticí γ . Tudíž působí na vlastnosti niklových superslitin v podstatě obdobně jako fáze γ' . Jedná se však o metastabilní fázi, která může za určitých podmínek přecházet na její stabilní variantu δ , která má stejné chemické složení Ni_3Nb nebo Ni_3Ta , avšak mřížku

ortorombickou typu $D0_{19}$. Fáze δ je nekoherentní s maticí γ a jelikož se vylučuje ve formě velkých deskovitých precipitátů, působí na vlastnosti niklových superslitin negativně [2].

3.3. Karbidické a boridické fáze

V niklových superslitinách s vyšším obsahem uhlíku může docházet k tvorbě karbidů a v případě výskytu boru ve slitině, mohou vznikat boridy. Jedná se o karbidy typu MC, $M_{23}C_6$, M_6C a M_7C_6 a nejčastější boridické fáze jsou typu M_3B_2 , M_2B , $M_{23}B_6$ a MB_{12} , kde M prezentuje kov (např. Cr, V, Mo, W). Karbidické částice mohou pozitivně ovlivňovat vlastnosti niklových superslitin, a to zejména pokud jsou vyloučeny ve formě jemných částic na hranicích zrn. Zde pozitivně ovlivňují ukotvení hranic zrn a tím zabraňují jejich pokluzu, dochází tak ke zvýšení creepové odolnosti. Nežádoucí je však tvorba kontinuálního povlaku karbidických částic na hranicích zrn, jelikož v tomto případě dochází ke snížení lomové houževnatosti spolu s mezí pevnosti a tažnosti [2,5].

Všechny typy karbidů se mohou vyskytovat ve struktuře současně, avšak primárním karbidem, který se vylučuje z kapalně fáze během tuhnutí, je karbid typu MC. Ostatní druhy karbidů vznikají postupným rozpadem karbidu MC v tuhé fázi. Karbid typu MC je nejčastěji tvořen titanem, tantalem, niobem nebo vanadem (TiC, TaC, NbC, VC) a je rovnoměrně rozmístěn v matici γ ve formě hrubých částic. V případě obsahu chromu, molybdenu a wolframu ve struktuře niklové slitiny, dochází k rozpadu karbidu MC na karbidy typu $M_{23}C_6$ a M_6C . Karbid typu $M_{23}C_6$ je nejčastěji tvořen chromem ($Cr_{23}C_6$) a spolu s molybdenem a wolframem se může vyskytovat ve formě $Cr_{21}(Mo,W)_2C_6$. Vylučuje se především interkrystalicky v závislosti na teplotě (760 až 980 °C) ve formě kontinuálních destičkovitých částic nebo méně kontinuálních hrubších bloků. Karbid typu M_6C se tvoří za teploty 800 až 1000 °C a k jeho tvorbě dochází při vyšším obsahu molybdenu a wolframu. Tyto karbidy mají většinou chemické složení $(Ni,Co)_3Mo_3C$ nebo $(Ni,Co)_2W_4C$ a vylučují se buď ve formě bloků na hranicích zrn nebo ve formě Widmanstättenovy struktury uvnitř zrn. Widmanstättenova struktura uvnitř zrn snižuje plasticitu a odolnost vůči creepu, což je značně nepříznivý jev. Karbid typu M_7C_6 je stejně jako karbid $M_{23}C_6$ tvořen chromem, avšak karbid typu M_7C_6 se vyskytuje ve strukturách s nižším obsahem chromu a bez přítomnosti molybdenu a wolframu, nejčastěji ve formě hrubých bloků na hranicích zrn [2,5].

Trendem ve vývoji superslitin je přidávání 0,005 až 0,2 hm. % boru a snižování obsahu uhlíku pod 0,05 hm. %. V tomto případě dochází k přednostní tvorbě boridických částic (M_3B_2 , M_2B , $M_{23}B_6$ a MB_{12}) na úkor vzniku karbidických částic. Během krystalizace

taveniny se vylučují boridy typu M_3B_2 , které vykazují vyšší disperznost než karbidy typu MC. Boridy nejčastěji vyrůstají ve formě bloků nebo půlměsíců od hranic zrn do jejich okolí a často mívají složité chemické složení zahrnující molybden, titan, chrom, nikl a kobalt [2].

Souhrnný přehled vlivu legujících prvků, vyskytujících se v niklových superslitinách, prezentuje tabulka 3 [1,5].

Tab. 3 Vliv legujících prvků na mikrostrukturu niklových superslitin [1,5]

Vliv prvku na mikrostrukturu		Prvek
Zpevnění tuhého roztoku		Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Tvorba karbidů:	MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
	$M_{23}C_6$	Cr
	M_6C	Cr, Mo, W
	M_7C_6	Mo, W, Nb
Tvorba karbonitridů M(CN)		C, N
Tvorba fáze γ'		Al, Ti
Zvýšení teploty rozpustnosti fáze γ'		Co
Precipitační zpevnění		Al, Ti, Nb
Odolnost vůči oxidaci		Al, Cr, Y, La, Ce
Zlepšení odolnosti vůči vysokoteplotní korozi		La, Th
Odolnost vůči působení síry		Cr, Co, Si
Zlepšení creepové odolnosti		B, Ta
Zvýšení pevnosti do lomu		B
Zjemnění zrn		B, C, Zr, Hf
Zabránění hrubnutí fáze γ'		Re

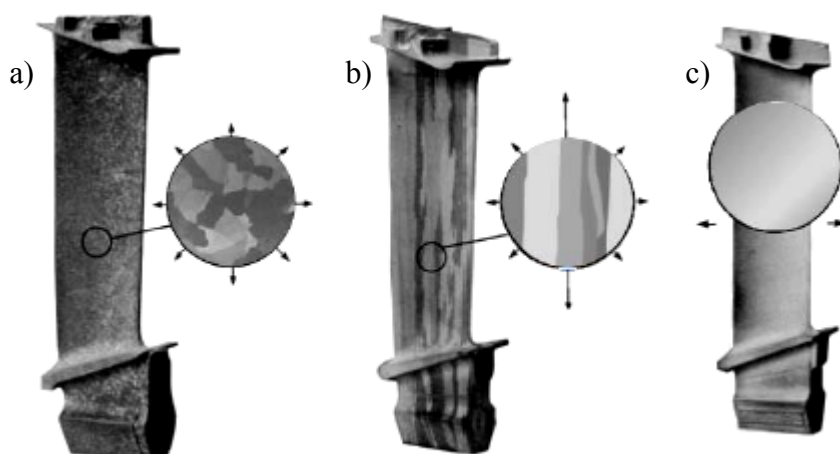
4. Niklové slitiny s řízenou krystalizací

Současné směry vývoje niklových slitin jsou úzce spjaty s hlavními oblastmi použití těchto slitin, což jsou zejména lopatky stacionárních plynových turbín a letecké motory. Dále se uplatňují niklové slitiny v jaderném a chemickém průmyslu. Všechny tyto oblasti vykazují zvýšené podmínky namáhání slitin. Důraz při vývoji niklových slitin je kladem zejména na zvyšování pracovní teploty, snižování hmotnosti, zvýšení životnosti, odolnosti proti korozi, creepu a celkové spolehlivosti [2].

Nejširší oblasti výzkumu byly zaměřeny právě na lopatky turbín, kde došlo k mnoha zlepšením. Samozřejmostí je dnes použití vakuových technologií tavení a odlévání slitin, které zabraňují nežádoucím reakcím mezi taveninou a atmosférou. Používá se zejména metoda vakuového indukčního tavení VIM (vacuum induction melting). Aplikace vakuových metod tavení a odlévání vedly k výraznému zlepšení struktury připravovaných slitin. Významné je použití ochranných žáruvzdorných vrstev, vývoj chladících kanálků v lopatkách turbín a nejpodstatnější oblastí zdokonalení byla aplikace řízené krystalizace slitin. Řízená krystalizace slitin vedla, z hlediska mikrostruktury, k tvorbě slitin s usměrněnou strukturou. Slitiny s usměrněnou strukturou můžeme klasifikovat jako [2,4]:

- kolumnární (sloupcovité) tzv. DS slitiny (directionally solidified), jejichž zrna jsou rovnoběžná s osou růstu krystalu
- monokrystalické tzv. SC slitiny (single crystal), jejichž struktura je tvořena pouze jediným krystalem = monokrystalem, čímž došlo k úplné eliminaci hranic zrn, a tím k výraznému zlepšení mechanických vlastností
- vláknité přirozené kompozity krystalizované „in situ“, což jsou eutektické slitiny zpevněné vlákny krystalizujícími samovolně uvnitř (in situ) slitiny, jedná se tedy o přirozený typ kompozitu

Pohled na makrostrukturu s detailem mikrostruktury klasicky připravovaných polykrystalických slitin a slitin směrově krystalizovaných je na obrázku 6 [5].



Obr. 6 Srovnání struktury a) polykrystalické, b) usměrněné kolumnární (sloupcovité), c) usměrněné monokrystalické [5]

4.1. Slitiny s kolumnárně usměrněnou strukturou

Příprava slitin s usměrněnou strukturou (DS slitin) je v podstatě závislá na dvou hlavních parametrech, a to na jednosměrném odvodu tepla a vysokém teplotním gradientu (vysoká rychlost tuhnutí). Vývoj slitin s usměrněnou strukturou byl zprvu prováděn na klasických niklových slitinách například Mar-M 200. Nicméně během procesu směrové krystalizace docházelo k praskání po hranicích zrn, což vedlo k modifikaci hranic zrn hafniem za účelem zvýšení jejich plasticity. Výsledkem aplikace metod pro získání usměrněné struktury je kolumnární (sloupcová) struktura, jejíž zrna jsou uložena rovnoběžně s hlavním směrem namáhání, například u lopatek turbín (obr. 6). Proces řízení struktury byl aplikován především na niklových slitinách pro stacionární turbíny, jimiž jsou například GTD 111, IN 939 a IN 738 LC (LC – low carbon = nízkouhlíková varianta). Metoda směrové krystalizace byla aplikována i na mnoho dalších typů niklových slitin, například na lopatky plynových leteckých turbín. Souhrnný přehled slitin používaných pro směrovou krystalizaci a jejich chemické složení prezentuje tabulka 4 [2].

Tab. 4 Chemické složení vybraných niklových slitin s usměrněnou strukturou [2,4]

<i>Typ slitiny</i>	Chemické složení [%]												
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	B	Zr	C	Hf	Nb
Mar-M 200	60,275	9,0	10,0	-	12,5	5,0	2,0	-	0,015	0,06	0,15	-	1,0
Mar-M 200 Hf	45,535	9,0	10,0	12,50	12,5	5,0	2,0	1,0	0,015	0,50	0,15	1,80	-
Mar-M 247	59,785	8,3	10,0	0,70	10,0	5,5	1,0	3,0	0,015	0,05	0,15	1,50	-
GTD 111	60,090	14,0	9,4	1,50	3,7	3,0	5,0	3,0	0,100	0,01	0,10	0,10	-
IN 939	48,251	22,5	19,0	-	2,0	1,9	3,7	1,4	0,009	0,09	0,15	-	1,0
IN 738 LC	61,630	16,0	8,5	1,70	2,6	3,4	3,4	1,7	0,010	0,05	0,11	-	0,9
IN 792 LC	60,135	12,5	9,0	1,85	4,1	3,4	3,8	4,1	0,015	0,02	0,08	1,00	-
IN 6203 DS	48,290	22,0	19,0	-	2,0	2,3	3,5	1,1	0,010	0,10	0,15	0,75	0,8
CM 247 LCDS	59,785	8,4	10,0	0,60	10,0	5,5	1,0	3,0	0,015	0,05	0,15	1,50	-

V porovnání s polykrystalickými lopatkami turbín vykazují lopatky s usměrněnou strukturou až pětikrát vyšší hodnotu odolnosti vůči tepelné únavě v důsledku eliminace příčných hranic zrn a dále až desetkrát vyšší životnost za vysokých teplot. Metodu směrové

krystalizace je možné aplikovat i na lopatky turbín velkých rozměrů například slitiny IN 6203 DS (velikost 100 a 350 mm), CM 247 LCDS (velikost až 430 mm) [2].

4.2. Monokrystalické slitiny

Použitím směrové krystalizace je možné zcela eliminovat hranice zrn a vytvořit tak monokrystalickou slitinu – SC slitiny (single crystal). Struktura je pak tvořena pouze jediným krystalem bez výskytu hranic zrn, v důsledku čehož již není nutné používat legující přísady ovlivňující hranice zrn (C, B, Zr, Hf). Snížením počtu legujících prvků nedošlo ke snížení pevnostních vlastností niklových slitin. Naopak byla pozorována zvýšená odolnost vůči oxidaci, vysokoteplotní korozi a monokrystalická struktura umožnila zvýšení pracovní teploty slitin až o 20 °C. Podstatnou vlastností monokrystalických slitin je jejich anizotropie. Například v souvislosti s odolností vůči creepu byla zjištěna nejvyšší odolnost ve směru [001], tedy ve směru růstu krystalu [2,4].

V počátcích vývoje monokrystalických slitin se vycházelo z již známých slitin typu Mar-M 200, Mar-M 247 a podobně. Vývoj monokrystalů z již známých slitin však nepřinesl žádané výsledky, což bylo podnětem k tvorbě zcela nových slitin. Vývojem monokrystalických slitin se zabývaly společnosti Pratt & Whitney (slitiny typu PWA), General Electric (slitiny typu René), Cannon Muskegon (slitiny typu CMSX), Rolls Royce (slitiny SRR 99 a RR 2000) a Onera (slitiny typu AM). Z hlediska vývoje můžeme monokrystalické slitiny dělit na monokrystalu I., II. a III. generace [2,4].

První komerčně využívanou monokrystalickou slitinou byla slitina vyvinutá společností Pratt & Whitney, označovaná PWA 1480. Tato slitina tvořila pomyslný základ monokrystalických slitin I. generace. Do první generace dále spadají slitiny René N4, CMSX-2, CMSX-3, CMSX-6, SRR99, RR 2000, AM 1 a AM 3, jejichž chemické složení prezentuje tabulka 5. Slitiny vykazují značně rozdílné hodnoty hustoty (7,8 až 9,1 g·cm⁻³). To je dáno proměnlivým obsahem legujících prvků, které mají vysokou hodnotu hustoty. Hustoty slitin jsou rovněž uvedeny v tabulce 5 [2,4].

Monokrystalické slitiny II. generace se vyznačují obsahem 3 % rhenia a zvýšeným obsahem těžkovatelných kovů wolframu, molybdenu a tantalu. Monokrystalické slitiny II. generace obsahují 70 až 75 % fáze γ' , což vede k vyšší odolnosti vůči creepu v porovnání s monokrystalu I. generace. U monokrystalických slitin II. generace je rovněž pozorována velmi vysoká odolnost vůči vysokoteplotní korozi tzv. „hot corrosion“. Zlepšení

technologických vlastností slitin lze docílit přidavkem kovů vzácných zemin (KVZ), zejména lanthanu. Velmi důležitým procesem, z hlediska zvýšení mechanických vlastností, je tepelné zpracování. Aplikuje se zejména rozpouštěcí žíhání, nicméně tento proces je technologicky velmi náročný, jelikož interval mezi rozpouštěním fáze γ' a počátkem tavení slitiny je velmi malý. Do skupiny monokrystalických slitin II. generace patří slitiny PWA 1484, René N5, CMSX-4 a SC 180, jejichž chemické složení a hustota jsou uvedeny v tabulce 5 [2,4].

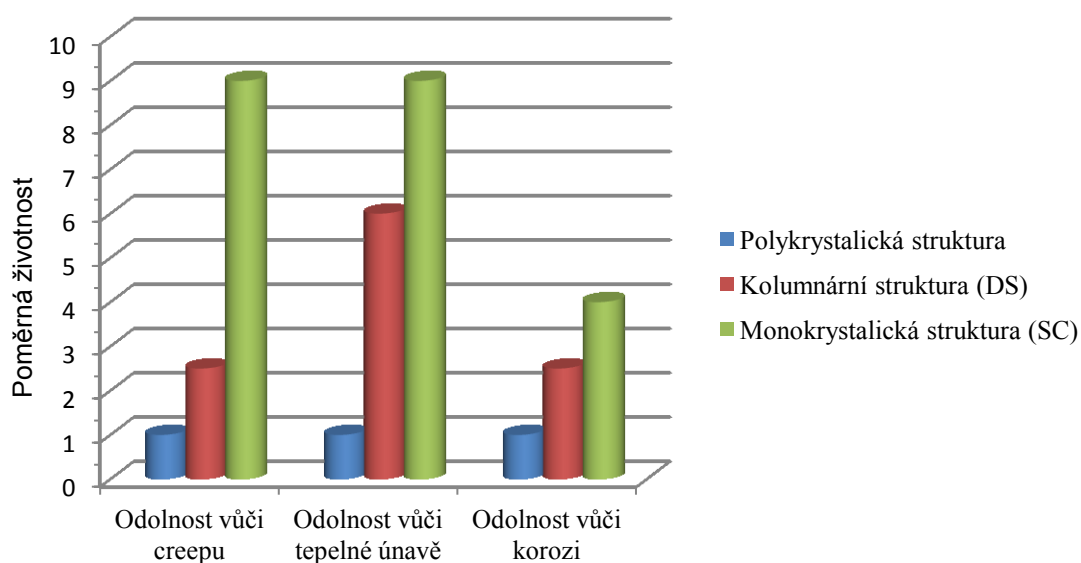
Monokrystalické slitiny III. generace byly zaměřeny na zlepšení odolnosti vůči creepu (tečení). Tento požadavek byl řešen zvyšováním obsahu rhenia ve slitinách až k šesti procentům. Monokrystalické slitiny III. generace by měly, ve srovnání se slitinami II. generace, vykazovat vyšší strukturní stabilitu, odolnost vůči creepu a zhruba dva až třikrát vyšší odolnost vůči nízkocyklové i vysokocyklové únavě. Do skupiny monokrystalických slitin patří slitiny označované René N6, CMSX-10K a CMSX-10N. Chemické složení a hustoty slitin jsou rovněž uvedeny v tabulce 5 [2].

Tab. 5 Chemické složení a hustoty vybraných monokrystalických slitin [10]

<i>Typ slitiny</i>	Chemické složení [%]												ρ [g·cm ⁻³]
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	Re	Jiné	
PWA 1480	62,497	10,0	5,0	-	4,0	5,00	1,5	12,0	-	-	-	B 0,003	8,70
PWA 1484	59,750	5,0	10,0	1,9	5,9	5,65	-	8,7	-	0,10	3,0	-	8,95
René N4	60,600	10,0	8,0	2,0	6,0	4,20	3,5	5,0	0,50	0,20	-	-	8,56
René N5	62,600	7,0	8,0	2,0	5,0	6,20	-	6,0	-	0,20	3,0	-	8,63
René N6	59,000	4,0	12,0	1,0	6,0	5,80	-	7,0	-	0,20	5,0	-	8,97
CMSX-2	65,800	8,0	5,0	0,6	8,0	5,60	1,0	6,0	-	-	-	-	8,56
CMSX-3	65,700	8,0	5,0	0,6	8,0	5,60	1,0	6,0	-	0,10	-	-	8,56
CMSX-4	61,700	6,5	9,0	0,6	6,0	5,60	1,0	6,5	-	0,10	3,0	-	8,70
CMSX-6	70,400	10,0	5,0	3,0	-	4,80	4,7	2,0	-	0,10	-	-	7,98
CMSX-10K	69,570	2,0	3,0	0,4	5,0	5,70	0,2	8,0	0,10	0,03	6,0	-	9,05
CMSX-10N	69,120	1,5	3,0	0,4	5,0	5,80	0,1	8,0	0,05	0,03	7,0	-	-
SRR 99	66,300	8,0	5,0	-	10,0	5,50	2,2	3,0	-	-	-	-	8,56
RR 2000	61,500	10,0	15,0	3,0	-	5,50	4,0	-	-	-	-	V 1,000	7,87
AM 1	62,600	8,0	6,0	2,0	6,0	5,20	1,2	9,0	-	-	-	-	8,59
AM 3	67,000	8,0	6,0	2,0	5,0	6,00	2,0	4,0	-	-	-	-	8,25
SC 180	60,200	5,0	10,0	2,0	5,0	5,20	1,0	8,5	-	0,10	3,0	-	8,84

Poznámka: I. generace podbarveno žlutě, II. generace modře, III. generace červeně

Z uvedených poznatků jasně vyplývá, že niklové slitiny s usměrněnou strukturou dosahují, v porovnání s tradičními polykrystalickými niklovými slitinami, výrazně lepších vlastností. Jedná se zejména o odolnost vůči creepu, odolnost vůči tepelné únavě a korozní odolnost. Hodnoty těchto vlastností mají zásadní vliv na aplikaci jednotlivých niklových slitin v oblastech energetiky, letectví, chemického a jaderného průmyslu. Porovnáním polykrystalických slitin, slitin s kolumnární strukturou a monokrystalů je patrné, že monokrystalické materiály vykazují ve všech ohledech lepší vlastnosti (obr. 7) [5].



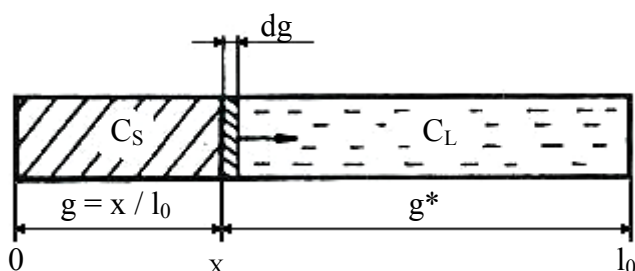
Obr. 7 Porovnání polykrystalické, kolumnární a monokrystalické struktury z hlediska odolnosti vůči creepu, tepelné únavě a korozi [5]

4.3. Metody přípravy slitin s usměrněnou strukturou

Pro přípravu slitin s usměrněnou strukturou se používá metoda směrové krystalizace. Přínos této metody pro výrobu materiálů s usměrněnou strukturou je obrovský. Aplikací metody směrové krystalizace bylo dosaženo nejen výrazného zlepšení kvality připravovaných konstrukčních dílů, ale díky dosažení modifikace struktury došlo také k výraznému zlepšení vlastností připravovaných materiálů. Pomocí různých modifikací této metody je dnes možné připravit nejen materiály s kolumnární usměrněnou strukturou (DS), ale rovněž materiály se strukturou monokrystalickou (SC). Právě monokrystalické struktury dnes tvoří jednu z hlavních oblastí výzkumu.

4.3.1. Směrová krystalizace

Metoda směrové krystalizace se řadí mezi rafinační metody, jelikož v jejím průběhu dochází k přerozdělování příměsi mezi tekutou fází (likvidem) a tuhou fází (solidem), tedy na rozhraní krystal-tavenina. Tato metoda je založena na pomalém posuvu fázového rozhraní (krystal-tavenina) výchozím roztaveným ingotem o délce l_0 (obr. 8). Na tuhnuoucím rozhraní dochází k přerozdělování výchozí koncentrace příměsi C_0 na základě rozdělovacího koeficientu daného typu příměsi k (přesněji koncentrace příměsi B v látce A, tedy rozdělovací koeficient k_B^A). Ve ztuhlé části ingotu je možné získat koncentrační profil příměsi $C_1(x)$ [11].



Obr. 8 Princip metody směrové krystalizace [11]

Koncentrační profil příměsi ve ztuhlé části $C_1(x)$ závisí na výchozí koncentraci příměsi, rozdělovacím koeficientu příměsi a utuhlé části krystalu g . Tuto závislost vyjádřil W. G. Pfann rovnicí 3. Rovnice 3 se používá zejména pro určení rozdělovacího koeficientu příměsi B v látce A (k_B^A) [11].

$$C_1(x) = C_0 \cdot k \cdot (1-g)^{k-1} \quad (3)$$

V rovnici 3 je:

$C_1(x)$ – konečná koncentrace příměsi v krystalu

C_0 – výchozí koncentrace příměsi v celém objemu taveniny

k – rozdělovací koeficient prvku B v základní látce A

g – utuhlá část krystalu ($g = \frac{x}{l_0}$)

x – vzdálenost od počátku ingotu

W. G. Pfann sestavil rovnici směrové krystalizace (3) na základě čtyř předpokladů [11]:

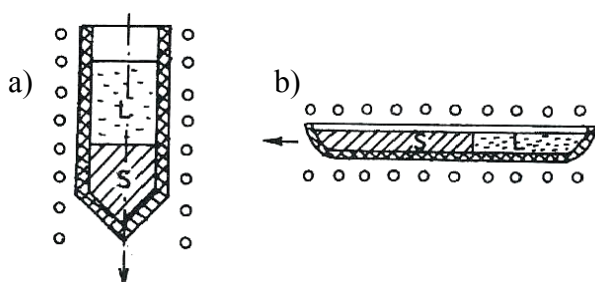
- difuze příměsi v tavenině D_{LB} je úplná a ideální
- difuze příměsi v tuhé fázi D_{SB} je nulová
- příměs a základní látka spolu tvoří tuhý roztok
- při tuhnutí se hustota materiálu nemění, tedy $\frac{\rho_S}{\rho_L} = 1$

Jak již bylo zmíněno, důležitou roli hraje rozdělovací koeficient k (k_B^A). Míra rozdělování příměsi B v látce A závisí na hodnotě rozdělovacího koeficientu k , respektive čím bude hodnota rozdělovacího koeficientu vzdálenější od jedné ($k \gg 1$ nebo $k \ll 1$). V případě $k > 1$ bude docházet během tuhnutí k ochuzování taveniny o příměs a tedy k obohacování tuhnoucí části ingotu. Výsledná koncentrace příměsi bude mnohem vyšší v počáteční části utuhlého ingotu v porovnání s koncovou částí. V opačném případě, kdy je $k < 1$, bude docházet během tuhnutí k obohacování taveniny o příměs a utuhlá část ingotu bude o příměs ochuzena. Tento jev je žádoucí z hlediska rafinace materiálů od škodlivých příměsí [11].

Důležitý je rovněž fakt, že použití metody směrové krystalizace za účelem rafinace je proces jednorázový. Opakování metody směrové krystalizace za účelem rafinace je možné, v případě odstranění koncové části ingotu bohaté na příměs. Pokud by nedošlo k odstranění koncové části ingotu, při roztavení materiálu by došlo k opětovnému vyrovnání koncentrace příměsi na původní hladinu C_0 a rafinace by tedy nedosáhla lepších výsledků [11].

4.3.2. Bridgmanova metoda

Bridgmanova metoda je metoda směrové krystalizace, která je díky své jednoduchosti patrně nejpoužívanější metodou směrové krystalizace vůbec. Metodu je možné aplikovat ve vertikálním uspořádání (obr. 9a) nebo v horizontálním uspořádání (obr. 9b). Při vertikálním uspořádání je kelímek s roztaveným kovem umístěn v peci. Kelímek o vhodném vrcholovém úhlu snižuje počet krystalizačních zárodků. Pomalým pohybem kelímku strmým teplotním gradientem dochází k postupnému růstu krystalu, jehož zrna mají kolumnární charakter. Růst zrn je závislý na tepelném toku při tuhnutí. Řízeným tuhnutím krystalu dochází k jednosměrnému odvodu tepla a rostoucí zrna krystalu jsou tudíž orientována rovnoběžně s osou odvodu tepla (obr. 6b). V případě pěstování monokrystalu je jednou z variant použití zárodku ve spodní části kelímku, tato metoda je známa jako Bridgman - Stockbargerova metoda [1,11].



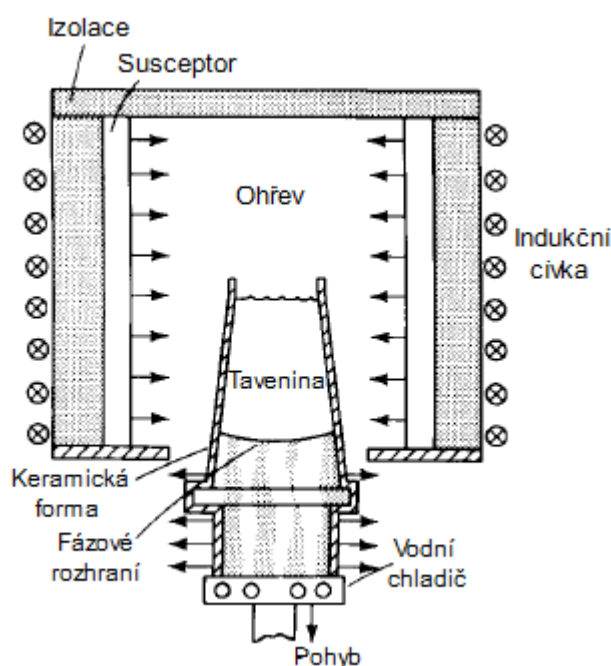
Obr. 9 Bridgmanova metoda: a) vertikální uspořádání, b) horizontální uspořádání [11]

Bridgmanova metoda se aplikuje ve třech typech uspořádání pece a kelímku [11]:

- kelímek (lodička) se pohybuje ve stacionární peci z teploty tavení materiálu do oblasti teplot krystalizace
- stacionární kelímek (lodička) je umístěn v pohyblivé peci (vhodné pro práci ve vakuu)
- kelímek (lodička) i pec jsou stacionární, dochází k řízenému snižování teploty uvnitř pece tzv. metoda Horizontal Gradient Freezing

4.3.3. Lopatky turbín s usměrněnou strukturou

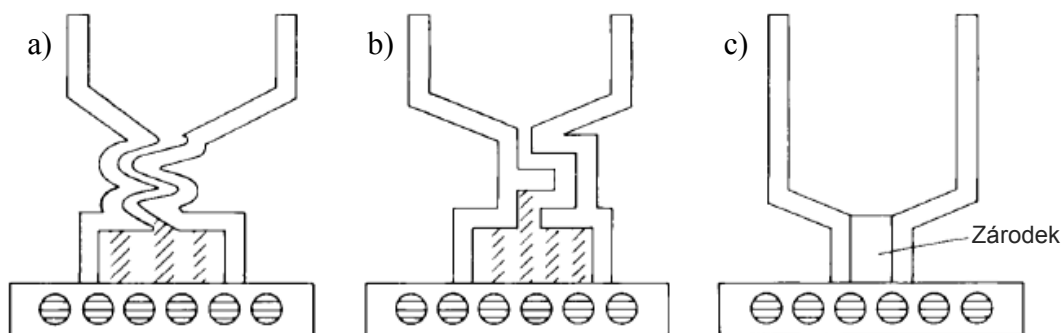
Metoda směrové krystalizace a s ní spjatá příprava materiálů s usměrněnou strukturou je již poměrně dlouhou dobu průmyslově aplikována. Významnou oblastí aplikace směrové krystalizace je komerční výroba lopatek turbín, především větších rozměrů. Pro výrobu malých dílů se metoda směrové krystalizace nepoužívá z důvodu vysoké technické a finanční nákladnosti. První lopatky turbín připravované metodou směrové krystalizace vykazovaly kolumnární strukturu (DS), kdy jsou zrna materiálu rovnoběžná s příčnou osou lopatky (obr. 10) [1].



Obr. 10 Použití směrové krystalizace pro výrobu lopatek turbín [1]

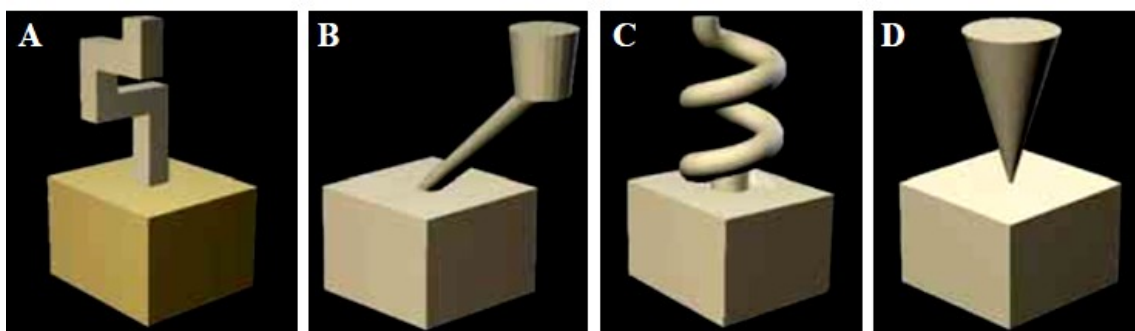
Zdokonalení metody směrové krystalizace vedlo k vytvoření prvních monokrystalických materiálů. Pro získání monokrystalu se aplikují různé metody selekce zárodků (obr. 11a,b). Cílem je získání pouze jednoho krystalizačního zárodku. Další možností je zavedení

samotného zárodku (obr. 11c), kdy dochází k natavení zárodku taveninou, která následně tuhne s krystalovou orientací stejnou, jako má použitý zárodek [1].



Obr. 11 Technologické cesty přípravy monokrystalů: a) spirálová a b) pravoúhlá selekce zárodků, c) použití samotného zárodku [1]

Byly vyvíjeny různé cesty selekce zárodků, z nichž nejpoužívanější jsou pravoúhlá selekce (obr. 12a), úhlová selekce (obr. 12b), spirálová selekce (obr. 12c) a selekce pomocí vhodného vrcholového úhlu (obr. 12d) [12].

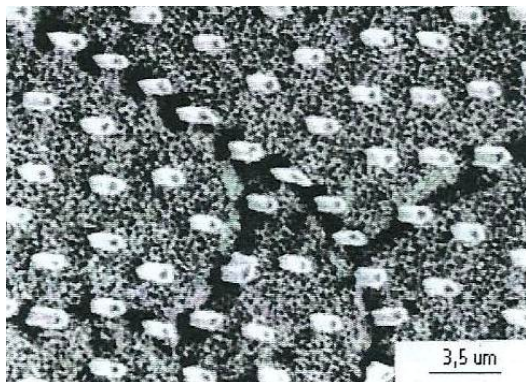


Obr. 12 Možnosti selekce zárodků: a) pravoúhlá, b) úhlová, c) spirálová, d) pomocí vhodného vrcholového úhlu [12]

4.4. Vlákňité kompozity krystalizované „in situ“

Další oblastí využití směrové krystalizace je možnost přípravy tzv. přirozených vláknitých kompozitů krystalizovaných „in situ“, z eutektických slitin. Příkladem takového materiálu může být například slitina označovaná NiTaC, ve které je zpevnění realizováno pomocí vyloučených karbidů TaC orientovaných ve směru nejvyššího napětí. Zpravidla se jedná o slitiny s chemickým složením Ni-Al-Ti-Nb, v nichž dochází ke zpevnění vyloučením koherentních fází. Struktura těchto materiálů je podobná struktuře niklových superslitin. Také u přirozených vláknitých kompozitů krystalizovaných „in situ“ je matrice tvořena fází γ , kde je zpevnění realizováno pomocí fáze γ' a navíc pomocí stabilních vláken TaC. Zpevnění může být rovněž realizováno pomocí karbidů typu $M_{23}C_6$. Na obrázku 13 je struktura přirozeně

vláknitého kompozitu krystalizovaného „in situ“ o chemickém složení Ni(Cr,Al)-TiC s matricí γ/γ' zpevněnou karbidy TiC [2].



Obr. 13 Struktura přirozeně vláknitého kompozitu krystalizovaného „in situ“ o chemickém složení Ni(Cr,Al)-TiC [2]

Přirozeně vláknité kompozity krystalizované „in situ“ vykazují dobrou tvárnost a odolnost vůči tepelné únavě, avšak jejich velkou nevýhodou je anizotropie vlastností. Dalším problémem je náročnost technologie přípravy těchto slitin. Pro přípravu jsou vhodné ternární slitiny, vykazující eutektický typ ternárního diagramu a podmínkou pro zdárnou přípravu je použití velmi nízkých rychlostí směrové krystalizace [2].

Mezi přirozeně vláknité kompozity krystalizované „in situ“ lze zařadit i slitiny na bázi Ni-Al-Mo, například slitinu s označením IC6SX.

5. Směrově krystalizované slitiny na bázi Ni-Al-Mo

Jak již bylo uvedeno, hlavním požadavkem kladeným na lopatky turbín je vysoká odolnost vůči creepu, neboli tečení. Tento požadavek byl brán na zřetel při výrobě niklových monokrystalických slitin, které jsou hlavním materiálem pro výrobu lopatek plynových turbín. Za účelem zvýšení odolnosti vůči creepu je do monokrystalických slitin II. a III. generace přidáváno například rhenium. Rhenium je velmi drahý prvek, přičemž do monokrystalických slitin II. generace jsou přidávána 3 % tohoto prvku a do monokrystalických slitin III. generace dokonce 5 až 7 %, což značně zvyšuje náklady na výrobu. Z tohoto důvodu byly hledány nové typy slitin, které by vyhovovaly po stránce mechanických vlastností a rovněž z ekonomického hlediska [13].

Výzkum se vydal rovněž do oblasti intermetalických slitin na bázi NiAl, které mohou být potenciálně aplikovány za vysokých teplot, díky jejich vysoké teplotě tavení, nízké hustotě a vysoké tepelné vodivosti. Tyto slitiny však mají zásadní nedostatky, kterými jsou nízká

tažnost a houževnatost za pokojové teploty, nízká pevnost a creepová odolnost za teplot okolo 600 °C. Nedostatky byly částečně potlačeny pomocí legování a vhodného tepelného zpracování [14].

Do popředí zájmu se dostaly rovněž slitiny na bázi Ni_3Al , jejichž vlastnosti byly výrazně zlepšeny pomocí metod směrové krystalizace. Pro lopatky turbín byla vyvinuta směrově krystalizovaná slitina, označovaná IC6, která již z finančního hlediska neobsahovala náročné prvky. Slitina byla dimenzována pro použití v rozmezí 1050 až 1150 °C, vykazovala poměrně nízkou hustotu $7,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, vysokou teplotu tavení 1350 °C a příznivé hodnoty mechanických vlastností. Náklady na výrobu této slitiny byly, na rozdíl od monokrystalických slitin II. a III. generace, nízké. Slitina IC6 byla základem pro vývoj monokrystalické slitiny IC6SX [13].

IC6SX je ternární eutektická slitina, která se v usměrněném stavu řadí mezi přirozeně zpevněné kompozity krystalizované „in situ“, jelikož je její matrice tvořena fázemi γ/γ' a je zpevněna molybdenovými vlákny, která se označují jako fáze α [15].

5.1. Příprava slitin

Konkrétní metody přípravy, aplikované za účelem získání přirozeně zpevněného kompozitu krystalizovaného „in situ“, se v mnoha vědecky zaměřených člancích liší. Nicméně všechny metody jsou založeny na využití směrové krystalizace, a to pomocí jedné z možných technologických cest přípravy.

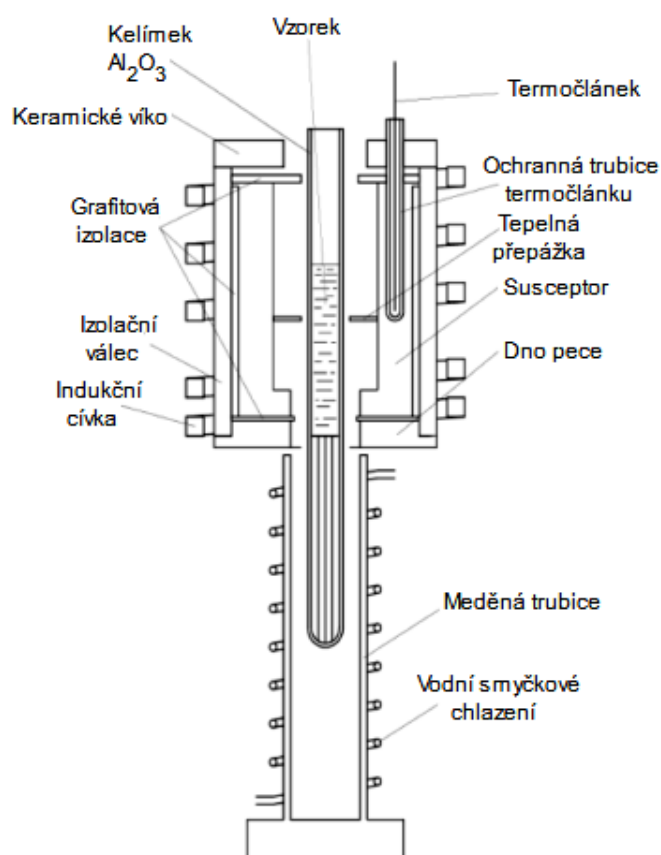
Strukturu zpevněnou molybdenovými vlákny se podařilo připravit u slitiny o chemickém složení Ni-16Al-8,3Mo (at. %), což je slitina IC6SX na bázi Ni_3Al [15]. Charakter přirozeně vláknitého kompozitu zpevněného „in situ“ molybdenovými vlákny vykazují i slitiny na bázi NiAl, o chemickém složení například Ni-45Al-10Mo (at. %) publikované v práci [14,16]. Rozhodující vliv na vznik přirozeně vláknitého kompozitu krystalizovaného „in situ“ nemá jen chemické složení slitin, ale rozhodující jsou i technologické metody přípravy a parametry směrové krystalizace.

V práci [15] je příprava prováděna pomocí vakuového indukčního tavení, na základě postupného tavení samotného niklu, niklu s přídavkem molybdenu a následně také s přídavkem hliníku. Použitým vstupním materiálem byl Ni, Al a Mo o čistotě 3N. Připravené ingoty byly následně podrobeny směrové krystalizaci [15].

Výsledná mikrostruktura připravovaných slitin je výrazně ovlivněna parametry směrové krystalizace, které jsou determinovány teplotním gradientem, rychlostí směrové krystalizace a

rychlostí chlazení [17]. Nejspolehlivější metodou přípravy, za účelem získání struktury odpovídající kompozitu zpevněného molybdenovými vlákny, je směrová krystalizace prováděná s použitím zárodku. Nicméně je možné použít i klasickou Bridgmanovu metodu.

Bridgmanova metoda může být aplikována k přípravě slitin například technologií bez zárodku, tedy klasickým způsobem, případně metodou spirálové selekce zárodků. Zařízení pro klasickou vertikální Bridgmanovu metodu může být z důvodu zvýšení teplotního gradientu na rozhraní krystal – tavenina vybaveno vodním chlazením (obr. 14). Pro intenzivnější chlazení, a tedy ještě větší teplotní gradient, může být použito chlazení tekutým kovem, například na bázi galium – indium [15,17].



Obr. 14 Schéma pece pro Bridgmanovu vertikální metodu směrové krystalizace [15]

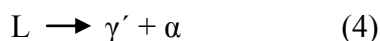
V práci [15] je slitina připravována vertikální Bridgmanovou metodou (obr. 14), s použitím korundového kelímku o rozměrech 10 x 500 mm. Pracovní komora byla zprvu evakuována na 5,3 Pa a následně napuštěna argonem, za účelem vytvoření ochranné atmosféry. Tavení probíhalo při teplotě 1600 °C s patnáctiminutovou výdrží na této teplotě. Při solidifikaci metodou směrové krystalizace byla použita pomalá rychlost 11 až 12 mm/h a vyšší rychlost 25 až 26 mm/h pro různé vzorky. Takto byly připraveny vzorky o průměru 6 mm a délce 160 mm.

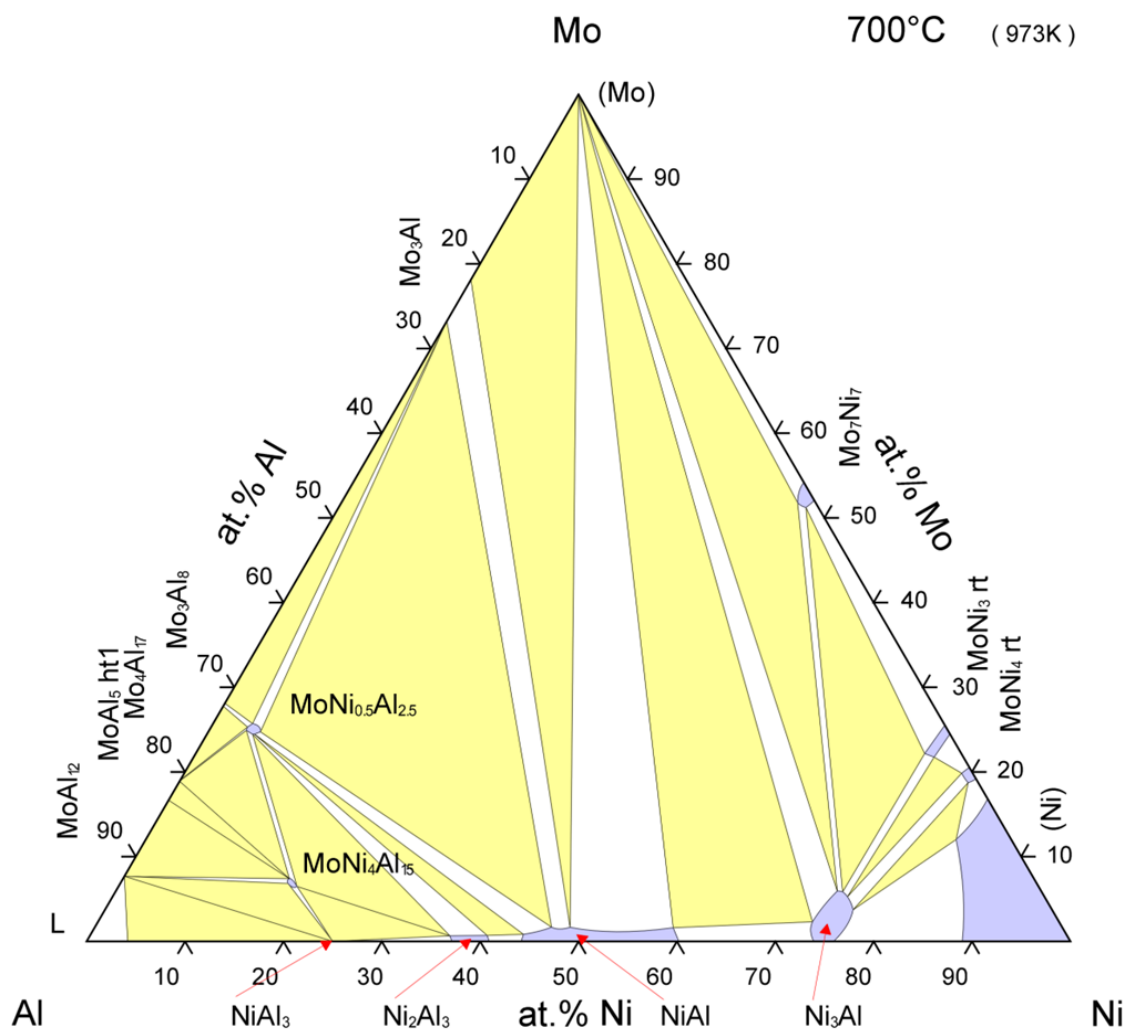
V práci [13] je slitina IC6SX připravována směrovou krystalizací za pomoci selekce zárodků spirálovou technologií, zmíněnou v kapitole 4.3.3. (obr. 12). Touto technologickou cestou byl získán monokrystal s krystalografickou orientací [001]. Zvolená rychlost směrové krystalizace pro přípravu vzorků byla 240 mm/h s následnou aplikací tepelného zpracování.

Příprava kompozitů na bázi NiAl zpevněných molybdenovými vlákny byla v práci [14,16] prováděna pomocí zárodku tzv. metodou visuté zóny (floating zone). Principem této metody je, že po částečném natavení zárodku spolu se vzorkem slitiny Ni-Al-Mo (vytvoření rozhraní) a následném posuvu zóny tavení, roste krystal z původní slitiny se stejnou krystalografickou orientací, jakou má použitý zárodek. K tavení materiálu dochází například pomocí tepla produkovaného xenonovou obloukovou lampou. Vznikající teplo je fokusováno na rozhraní zárodku a slitiny Ni-Al-Mo. Zárodek ve formě krátké tyče byl, v práci [14,16], spolu s tyčí vzorku Ni-Al-Mo umístěn v křemíkové trubici. Křemíková trubice byla, stejně jako v případě pracovní komory Bridgmanovy metody směrové krystalizace, zprvu evakuována a následně napuštěna argonem pro zajištění ochranné atmosféry. Aby byla zóna tavení z chemického hlediska homogenní, otáčí se tyč zárodku a tyč vzorku slitiny Ni-Al-Mo opačným směrem. Rychlost otáčení byla 60 otáček za minutu a rychlost posuvu tyčí souběžně ve vertikálním směru byla zvolena 20 mm/h až 80 mm/h [14,16].

5.2. Fázové složení slitin

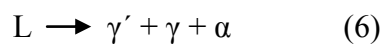
Fázové složení slitin závisí na chemickém složení, tedy poměru prvků v ternárním systému Ni-Al-Mo. I malé odchylky v chemickém složení mohou vést ke vzniku odlišných fází. Mikrostruktura slitiny na bázi Ni₃Al o chemickém složení Ni-16Al-8,3Mo (at. %), bude, dle ternárního diagramu (obr. 15), tvořena fázemi: γ (tuhý roztok niklu), γ' (Ni₃Al) a MoNi (označení v diagramu rt – room temperature = fáze stabilní za pokojové teploty). Vznik těchto fází je determinován reakcemi při teplotě 1307 °C, které jsou vyjádřeny rovnicemi 4 a 5 [18].





Obr. 15 Kubaschewského ternární diagram systému Ni-Al-Mo pro teplotu 700 °C [19]

Rozpustnost molybdenu ve fázi γ' je 5 – 6 at. %, přičemž molybden může ve struktuře fáze γ' nahrazovat oba prvky, tedy nikl i hliník. Zajímavé je, že v eutektickém systému Ni-Al-Mo nebyla zaznamenána ternární eutektická reakce, vyjádřená rovnicí 6 [18].



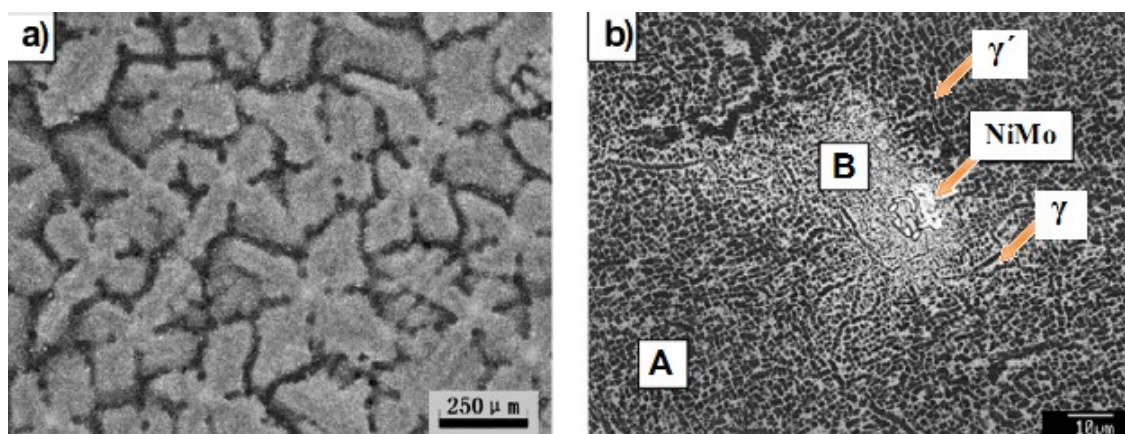
Pokud by byla připravována slitina na bázi NiAl o chemickém složení například Ni-45,5Al-9Mo (at. %), bude, dle ternárního diagramu (obr. 15), složena z fáze β (NiAl) a fáze α (Mo). Rovnice 7 vyjadřuje vznik fází β a α reakcí, probíhající při 1290 °C, přičemž maximální rozpustnost molybdenu ve fázi β je 1 – 5 at. % [18].



5.3. Mikrostruktura slitin

Mikrostruktura slitin je ovlivněna řadou parametrů krystalizace, jimiž jsou teplotní gradient a s ním spojená rychlost ochlazování a dále rychlost směrové krystalizace. Vzdálenost dendritických ramen λ_d je ovlivněna právě teplotním gradientem a rychlostí směrové krystalizace, kdežto výsledná morfologie fáze γ' je závislá zejména na rychlosti směrové krystalizace. Důležitou roli hrají i materiálové konstanty, například difuzní koeficient v kapalně fázi D_L . Ze závislosti mikrostruktury vzhledem k difuznímu koeficientu a s ohledem na rychlost směrové krystalizace lze, pomocí Kurz-Fisherova modelu, určit přesný odhad hodnoty difuzního koeficientu v kapalně fázi. V práci [17] bylo prokázáno, že koeficient difuze v kapalně fázi D_L je u slitin na bázi Ni_3Al , na rozdíl od monokrystalických slitin na bázi niklu, konkrétně monokrystalů I., II. a III. generace, zhruba o řád vyšší. Pro monokrystaly I., II. a III. generace odpovídá koeficient difuze v kapalně fázi řádově $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, kdežto u slitin na bázi Ni_3Al je D_L řádově $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. To je důkazem silné závislosti mezi obsahem hliníku ve slitině a difuzním koeficientem v kapalně fázi [17].

Na obrázku 16a vidíme dendritickou strukturu slitiny IC6SX v příčném řezu zdokumentovanou pomocí optického mikroskopu. Zobrazená slitina má chemické složení Ni-16,2Al-8,2Mo (at. %) a byla připravována metodou směrové krystalizace pomocí spirálové technologie selekce zárodků, pro požadovaný směr růstu $\langle 001 \rangle$. Na obrázku 16b je detail mikrostruktury pořízený na řádkovacím elektronovém mikroskopu (SEM) využívajícím detektor zpětně odražených elektronů (BSE). Patrný je výskyt tří fází: tmavá oblast je fáze γ' o chemickém složení $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$, šedá oblast je fáze γ , tedy tuhý roztok niklu o chemickém složení $\text{Ni}(\text{Mo})$ a fáze o chemickém složení NiMo , která tvoří nepravidelné útvary v mezidendritických oblastech. Na obrázku 16b jsou dendritické oblasti označeny A, mezidendritické oblasti označeny B [20].



Obr. 16 a) Dendritická struktura, b) detail fází ve struktuře [20]

Na detailu struktury (obr. 16b) je vidět rozdíl v tloušťce fáze γ' . V dendritických oblastech je fáze γ' poměrně hrubá, její velikost se pohybuje mezi 3 až 5 μm . Naproti tomu v oblastech mezidendritických je fáze γ' velmi jemná, její velikost se pohybuje mezi 0,1 až 0,3 μm . To je způsobeno rozdělovacím koeficientem k , který určuje konečné obsahy jednotlivých prvků v dendritické a mezidendritické oblasti. Z tabulky 6, ve které jsou uvedeny obsahy jednotlivých prvků spolu s rozdělovacími koeficienty těchto prvků, vyplývá, že se hliník z větší části podílí na tvorbě fáze γ' v dendritických oblastech, kdežto molybden je z větší části vázán ve fázi γ v oblastech mezidendritických. V důsledku této závislosti je jasné, že v dendritických oblastech vykazuje fáze γ' podstatně hrubší charakter, jelikož se zde ve fázi γ' vyskytuje větší množství hliníku. Mezidendritické oblasti vykazují nižší obsahy hliníku, a proto má zde fáze γ' jemnější charakter [20].

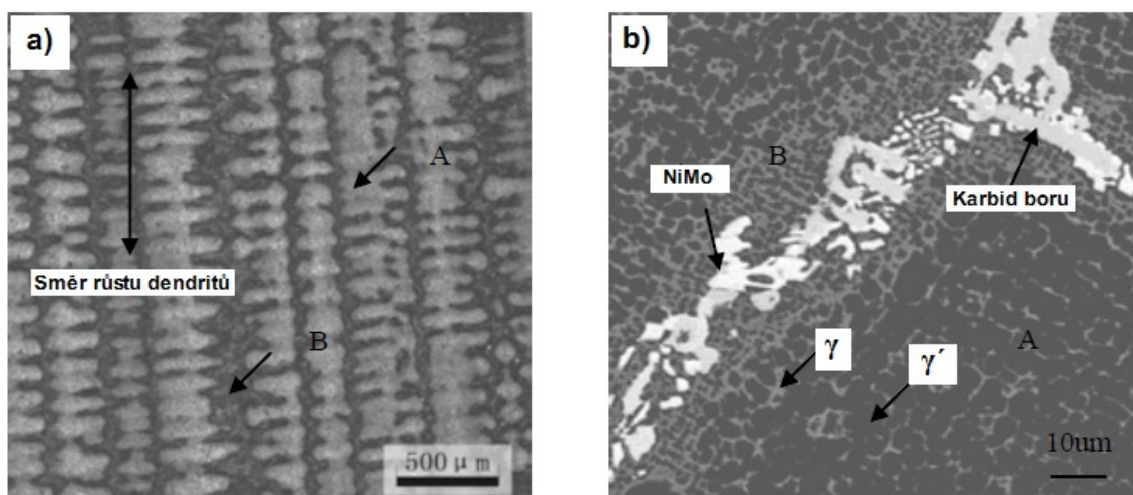
Tab. 6 Obsahy prvků v dendritických a mezidendritických oblastech včetně jejich rozdělovacích koeficientů [20]

	Chemické složení [at. %]		
	Ni	Al	Mo
Dendritické oblasti	76,6	16,8	6,6
Mezidendritické oblasti	75,1	12,9	11,9
Rozdělovací koeficient k [1]	0,9275	0,7334	1,7013

To, že dendritické oblasti vykazují vyšší obsahy hliníku než oblasti mezidendritické, souvisí rovněž s nukleací a růstem fáze γ' . Během tuhnutí (solidifikace) dochází prioritně k růstu dendritických oblastí, kde zůstává větší množství hliníku vázáno ve fázi γ' . Rozdělovací koeficient spolu s podmínkami nukleace a růstu má tedy hlavní vliv na charakter fáze γ' [20].

Mikrostruktura slitiny IC6SX v podélném řezu, pořízená pomocí optického mikroskopu, je na obrázku 17a. Jedná se o dendritickou strukturu, kde jsou dendritické oblasti označeny A, mezidendritické oblasti jsou označeny B. Slitina má chemické složení Ni-16,7Al-6,6Mo-0,1B a byla připravována metodou řízeného snižování teploty uvnitř pece tzv. metoda Horizontal Gradient Freezing. Na detailu mikrostruktury (obr. 17b) jsou vidět 4 fáze: tmavá oblast je fáze γ' o chemickém složení $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$, šedá oblast je fáze γ , tedy tuhý roztok niklu o chemickém složení Ni(Mo) a fáze o chemickém složení NiMo, která tvoří nepravidelné útvary

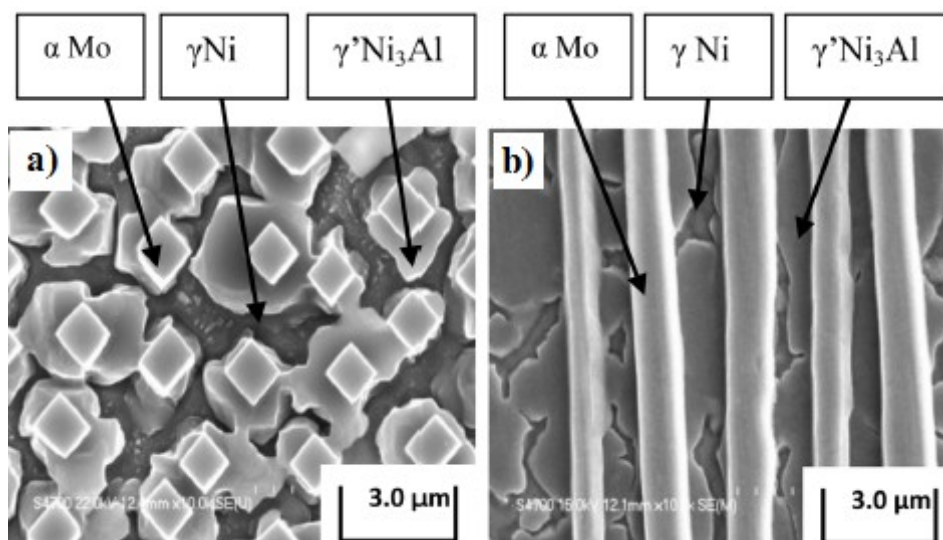
v mezidendritických oblastech. Navíc je zde detekována ještě nežádoucí karbidická fáze obsahující bor (karbid boru), vyskytující se v mezidendritické oblasti. Dendritické oblasti jsou zde obdobně označeny A, mezidendritické oblasti jsou označeny B. Stejně jako v případě příčného řezu slitiny Ni-16,2Al-8,2Mo, i zde má fáze γ' podstatně hrubší charakter v dendritických oblastech, kdežto v oblastech mezidendritických má fáze γ' jemnější charakter [21].



Obr. 17 a) Dendritická struktura, b) detail fází ve struktuře [21]

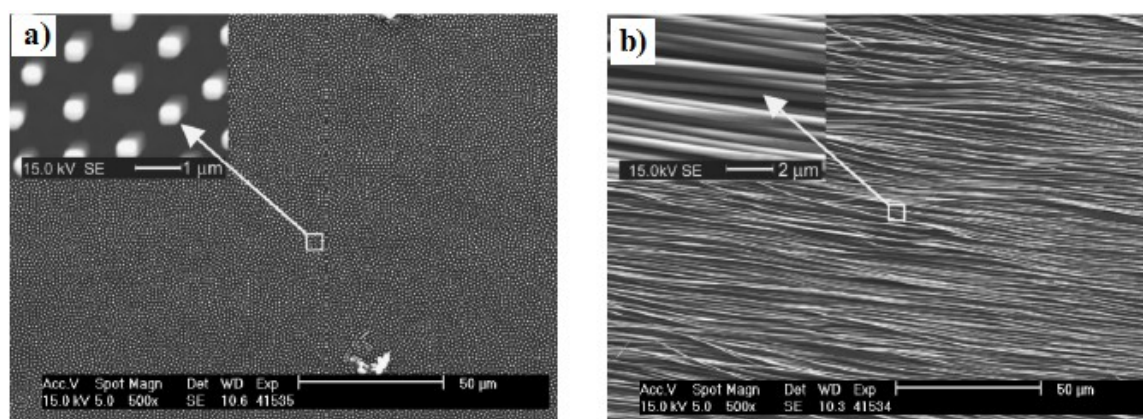
Chemické složení matrice slitiny je závislé na obsahu hliníku ve slitině, což vychází z ternárního diagramu Ni-Al-Mo (obr. 15). Ve slitinách připravovaných s obsahem hliníku okolo 16 at. % bude vznikat fáze γ' , tedy Ni_3Al a tuhý roztok niklu (fáze γ). Pokud budeme připravovat slitiny obsahující kolem 45 at. % hliníku, bude vznikat fáze β , tedy NiAl .

Ve směrově krystalizovaných slitinách na bázi Ni_3Al , zpevněných molybdenovými vlákny, se v mikrostruktuře vyskytují tři fáze: fáze γ' (Ni_3Al), fáze γ (tuhý roztok niklu) a fáze α (molybdenová vlákna). V těsné blízkosti molybdenových vláken se nachází fáze γ' . To lze vidět na příčném řezu slitiny na bázi Ni_3Al (obr. 18a) a rovněž v podélném řezu totožné slitiny (obr. 18b) [15].



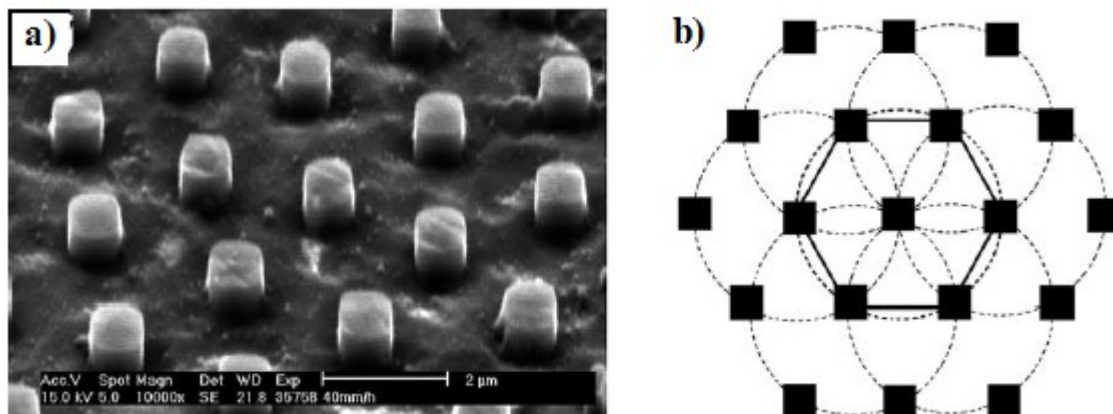
Obr. 18 Mikrostruktura slitiny na bázi Ni_3Al s výskytem fází γ' , γ a α v řezu a) příčném, b) podélném [15]

Metodou visuté zóny a s pomocí zárodku byla na slitinách o chemickém složení Ni-45Al-10Mo (at. %), získána mikrostruktura tvořená maticí o složení NiAl, která byla navíc zpevněna rovnoměrně rozloženými molybdenovými vlákny fáze α . Vlákna rostla v matici rovnoběžně se směrem růstu krystalu. Rostoucí krystal má na základě orientace zárodku například krystalografickou orientaci $\langle 100 \rangle$. Na obrázku 19a je mikrostruktura slitiny na bázi NiAl v příčném řezu, o chemickém složení Ni-45,5Al-9Mo, připravená metodou visuté zóny za pomoci zárodku rychlostí posuvu 80 mm/h a s konstantními otáčkami 60 otáček za minutu. Na příčném řezu této slitiny (obr. 19a) vidíme matici NiAl zpevněnou molybdenovými vlákny, které vykazují čtvercový charakter. Na obrázku 19b je podélný řez stejné slitiny, na němž opět vidíme molybdenová vlákna v matici NiAl, která jsou paralelní s osou růstu krystalu. Matrice NiAl i molybdenová vlákna mají stejnou krystalografickou orientaci $\langle 100 \rangle$ [14,16,22].



Obr. 19 Mikrostruktura slitiny na bázi NiAl a) v příčném řezu, b) v podélném řezu [22]

Molybdenová vlákna navíc vykazují vysoký stupeň uspořádání v matrici NiAl. Pokud by byla kolem molybdenového vlákna opsána kružnice, všech 6 sousedních molybdenových vláken by leželo na vzniklé kružnici. Kružnice mají navíc stejný poloměr, a tudíž molybdenová vlákna vytváří v matrici hexagonální vzor. Uspořádání molybdenových vláken slitiny o chemickém složení Ni-45,5Al-9Mo, připravené metodou visuté zóny za pomoci zárodku rychlostí posuvu 40 mm/h a s konstantními otáčkami 60 otáček za minutu, je vidět na detailním obrázku 20a. Hexagonální symetrii znázorňuje obrázek 20b [14].



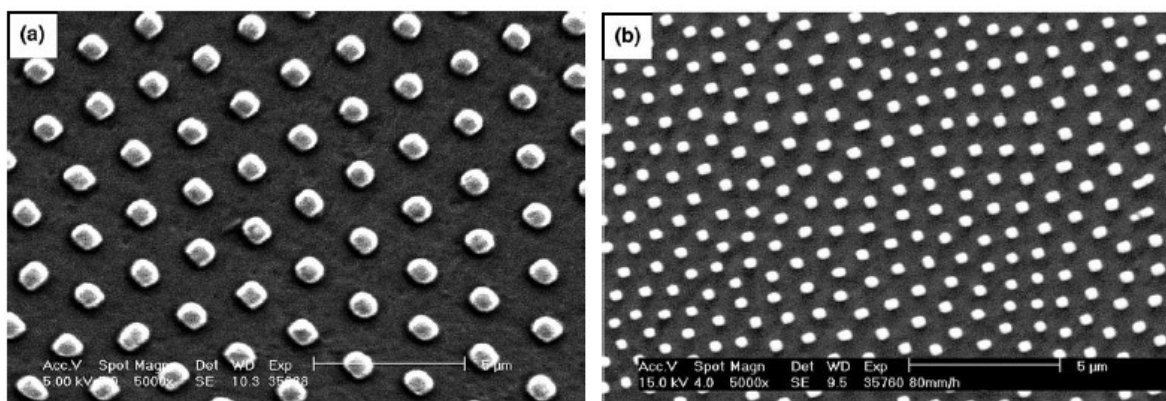
Obr. 20 a) Detail molybdenových vláken v matrici NiAl, b) hexagonální symetrie molybdenových vláken [14]

Samovolný růst molybdenových vláken v matrici NiAl je spojen s vnitřní energií soustavy. Vlivem snížení vnitřní energie dochází ve struktuře k vyloučení fází s obsahem molybdenu. Zároveň je mezi molybdenovými vlákny a matricí NiAl nesoulad krystalografických mřížek. Molybden vykazuje mřížku typu KSC, zatímco matrice o složení NiAl vykazuje mřížku typu B2. Na základě tohoto poznatku můžeme předpokládat, že rozhraní mezi molybdenovými vlákny a matricí NiAl bude nekoherentní, případně semi-koherentní (částečně koherentní) [14].

Z experimentálních měření bylo zjištěno, že ve slitinách na bázi NiAl, je v matrici obsaženo velmi malé procento molybdenu pod 0,1 at. %. Molybdenová vlákna jsou naopak složena ze všech tří prvků slitiny a mají chemické složení Mo-10,1Al-3,9Ni (at. %). Molybdenová vlákna tvoří objemový podíl 13 až 14,1 % a jejich hustota je, v případě rychlosti 20 mm/h, 0,16 až 0,98 vlákna na $1 \mu\text{m}^2$ a v případě rychlosti 80 mm/h je hustota 0,44 až 1,52 vlákna na $1 \mu\text{m}^2$ [14,16,22].

Rychlost směrové krystalizace (rychlost posuvu visuté zóny) neovlivňuje pouze hustotu vláken v matrici, s kterou úzce souvisí vzdálenost středů vláken (λ), ale také velikost molybdenových vláken. Bylo prokázáno, že se snižující se rychlostí směrové krystalizace

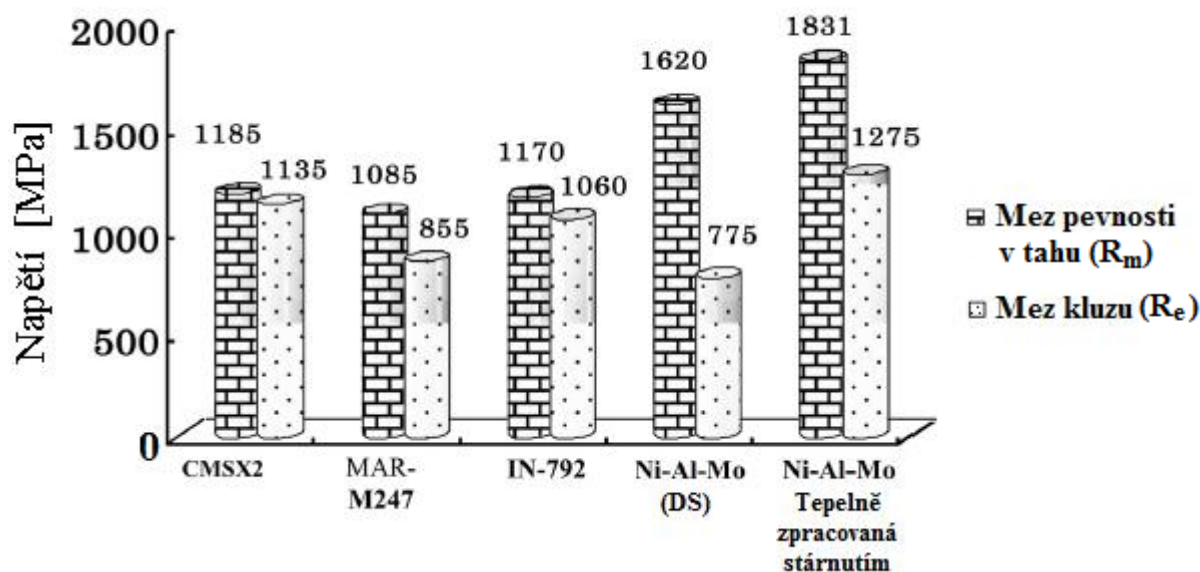
vzrůstá vzdálenost středů vláken a rovněž jejich velikost. Tato skutečnost je znatelná na obrázcích 21a a 21b. Na obrázku 21a je zachycena mikrostruktura slitiny na bázi NiAl připravená rychlostí 20 mm/h se vzdáleností středů vláken $\approx 2,2 \mu\text{m}$ a s průměrem vlákna $\approx 750 \text{ nm}$. Na obrázku 21b je zachycena mikrostruktura totožné slitiny a ve stejném měřítku, připravená rychlostí 80 mm/h, která vykazuje vzdálenost středů vláken $\approx 1,1 \mu\text{m}$ a průměr vlákna $\approx 370 \text{ nm}$ [14,22].



Obr. 21 Velikost molybdenových vláken v matrici NiAl a jejich rozložení při rychlosti směrové krystalizace a) 20 mm/h, b) 80 mm/h [14]

5.4. Mechanické vlastnosti slitin

Hodnoty mechanických vlastností slitin Ni-Al-Mo jsou závislé na typu zpevnění. Jedná se zejména o tzv. zpevnění tuhým roztokem působením molybdenu a rovněž zpevnění vlivem fáze γ' (Ni_3Al). Dalším technologickým procesem, vedoucím ke zvýšení mechanických hodnot, je směrová krystalizace. Na obrázku 22 jsou porovnány mechanické vlastnosti směrově krystalizovaných slitin Ni-Al-Mo s tradičními niklovými superslitinami. Slitiny Ni-Al-Mo dosahují, ve směrově krystalizovaném stavu (DS – directionnally solidified), prokazatelně vyšší meze pevnosti v tahu než niklové superslitiny, přičemž mez kluzu dosahuje téměř stejných hodnot [15].



Obr. 22 Mechanické vlastnosti slitin na bázi niklu a slitin na bázi Ni-Al-Mo [15]

Mechanické vlastnosti výrazným způsobem ovlivňuje i způsob tepelného zpracování. U slitin s obsahem fáze γ' lze pomocí tepelného zpracování řídit velikost i tvar fáze γ' , což má podstatný vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Je však nutné vhodně volit podmínky tepelného zpracování, jelikož za vyšších teplot dochází k hrubnutí této fáze. Výrazný vliv na zvýšení mechanických vlastností má proces stárnutí v optimálním rozmezí teplot mezi 700 až 800 °C. Aplikováním procesu stárnutí na směrově krystalizované slitiny Ni-Al-Mo lze dosáhnout podstatně vyšší meze kluzu a meze pevnosti, než je tomu v případě tradičních niklových superslitin, to dokládá obrázek 22 [15].

6. Cíle práce

Cílem této diplomové práce je shrnout vývoj niklových superslitin od počátků legování, přes metody přípravy usměrněných struktur, až po přípravu monokrystalů. Středem zájmu této práce jsou legované niklové slitiny s přidavkem vysokotavitelných kovů. Do této skupiny materiálů patří i slitiny na bázi Ni-Al-Mo, spadající mezi přirozené kompozity krystalizované „in situ“ a jejichž příprava je rovněž spjata s metodami přípravy usměrněných struktur. Práce teoreticky pojednává o vlivu použité technologie a parametrů přípravy na výslednou strukturu slitin Ni-Al-Mo.

Dalším cílem je příprava slitin na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu a ověření podmínek, při kterých budou struktury těchto slitin vykazovat charakter kompozitu zpevněného „in situ“ molybdenovými vlákny, obdobně jako v případě struktur prezentovaných v teoretické části. Vzorky předslitin na bázi Ni_3Al -Mo připravené vakuovým tavením a odléváním pomocí zařízení Supercast 13, budou následně směrově krystalizovány Bridgmanovou metodou s vertikálním uspořádáním kelímku. Na takto připravených experimentálních vzorcích bude pozorován zejména vliv rychlosti směrové krystalizace na výslednou strukturu. Posuzován bude také vliv obsahu molybdenu na jednotlivé strukturní charakteristiky.

Na připravených vzorcích proběhne pozorování a dokumentace získaných struktur z hlediska makroskopického i mikroskopického. Bude provedena fázová analýza vzorků (EDS), na jejímž základě proběhne popis jednotlivých fází v mikrostruktuře a následně jejich hodnocení v souvislosti s ternárním diagramem Ni-Al-Mo. Na připravených vzorcích slitiny budou rovněž stanoveny hodnoty pórovitosti a mikrotvrdosti.

7. Praktická část

Pro experimentální část práce byly připraveny vzorky slitiny na bázi Ni-Al-Mo o chemickém složení blízkém slitině IC6SX, a které vychází z odborných článků zmíněných v teoretické části této práce, například publikace [13]. Celkem byly připraveny tři typy slitin, jejichž přesné složení bylo stanoveno pomocí optického emisního spektrometru typu SPECTROMAXx a je uvedeno v tabulce 7. Z každé slitiny bylo připraveno několik vzorků, z nichž část byla použita pro směrovou krystalizaci. Rychlost směrové krystalizace byla 50 a 20 mm/h (tab. 7).

Tab. 7 Označení a chemické složení připravených vzorků

Označení slitiny	Označení vzorku	Chemické složení [at. %]	Chemické složení [hm. %]	Rychlost směrové krystalizace [mm/h]
251	251.2	76Ni-16,7Al-7,3Mo	79,5Ni-8Al-12,5Mo	50
	251.3			20
252	252.2	76,8Ni-16,7Al-6,5Mo	81Ni-8Al-11Mo	50
	252.3			20
253	253.2	78Ni-16,5Al-5,5Mo	82,5Ni-8Al-9,5Mo	50
	253.3			20

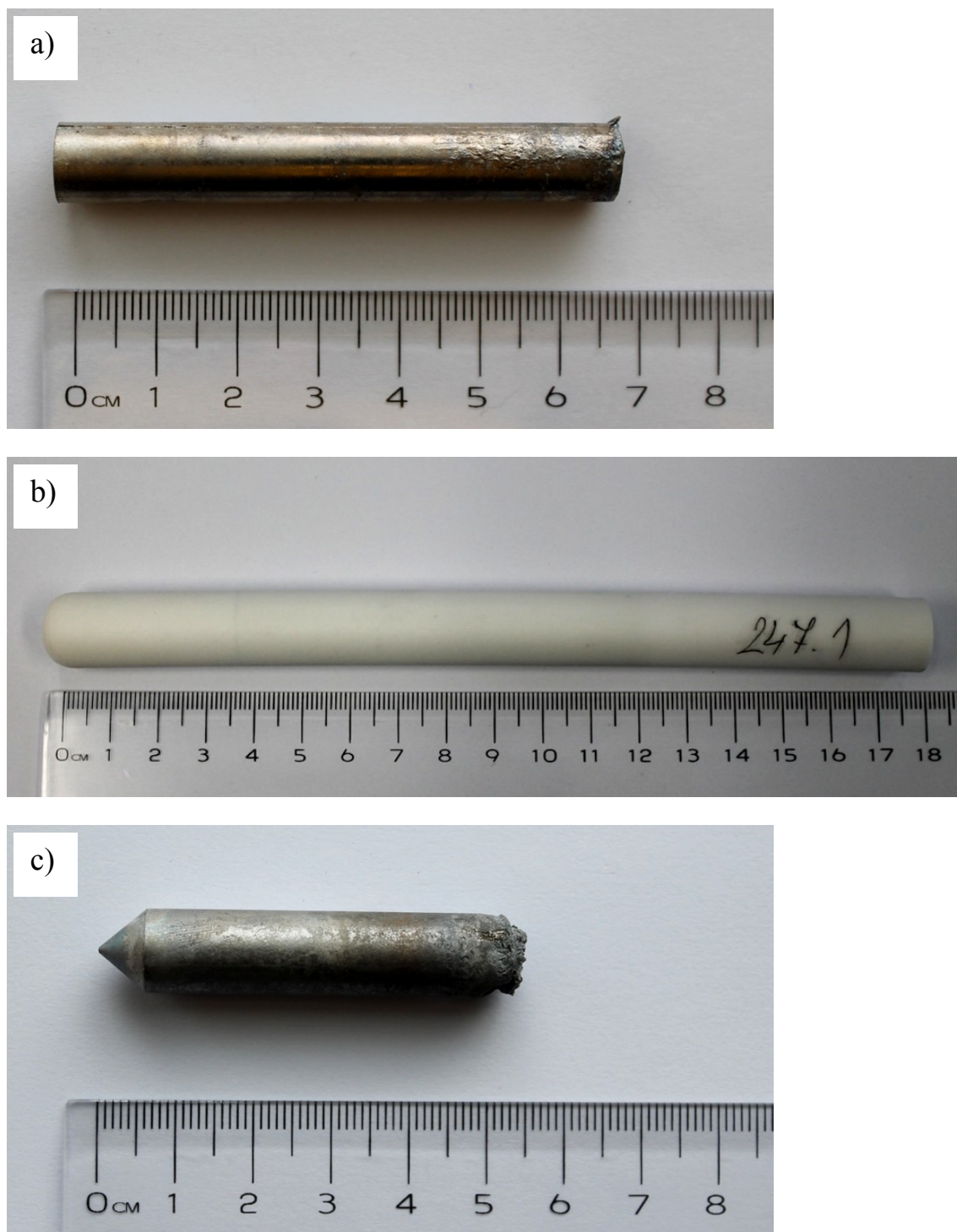
7.1. Odlití a směrová krystalizace vzorků

Předslitiny byly připraveny z čistých kovů, a to z elektrolytického niklu o čistotě min. 3N, hliníku o čistotě min. 3N a z předslitiny Ni-15Mo (hm. %) připravené plazmovým tavením v měděném krystalizátoru s použitím ochranné atmosféry argonu o čistotě 4N6. Průměrné složení předslitiny bylo pomocí zařízení SPECTROMAXx stanoveno jako Ni-14,5Mo (hm. %).

Předslitiny byly indukčně taveny v korundovém kelímku (Al_2O_3) s použitím ochranné atmosféry argonu o čistotě 6N, pomocí zařízení na odstředivé odlévání kovů a slitin Supercast 13, s následným odstředivým odlitím do grafitové kokily. Takto byly připraveny odlitky o průměru 10 mm a délce 70 mm (obr. 23a).

Vzorky ve formě tyčí byly následně směrově krystalizovány, v dvouzónové krystalizační peci Bridgmanovou metodou s vertikálním uspořádáním kelímku, rychlostmi 50 a 20 mm/h. Odlitek určený pro směrovou krystalizaci byl vložen do korundové trubice (obr. 23b) o specifickém vrcholovém úhlu s vnějším průměrem 15 mm a vnitřním průměrem 11 mm.

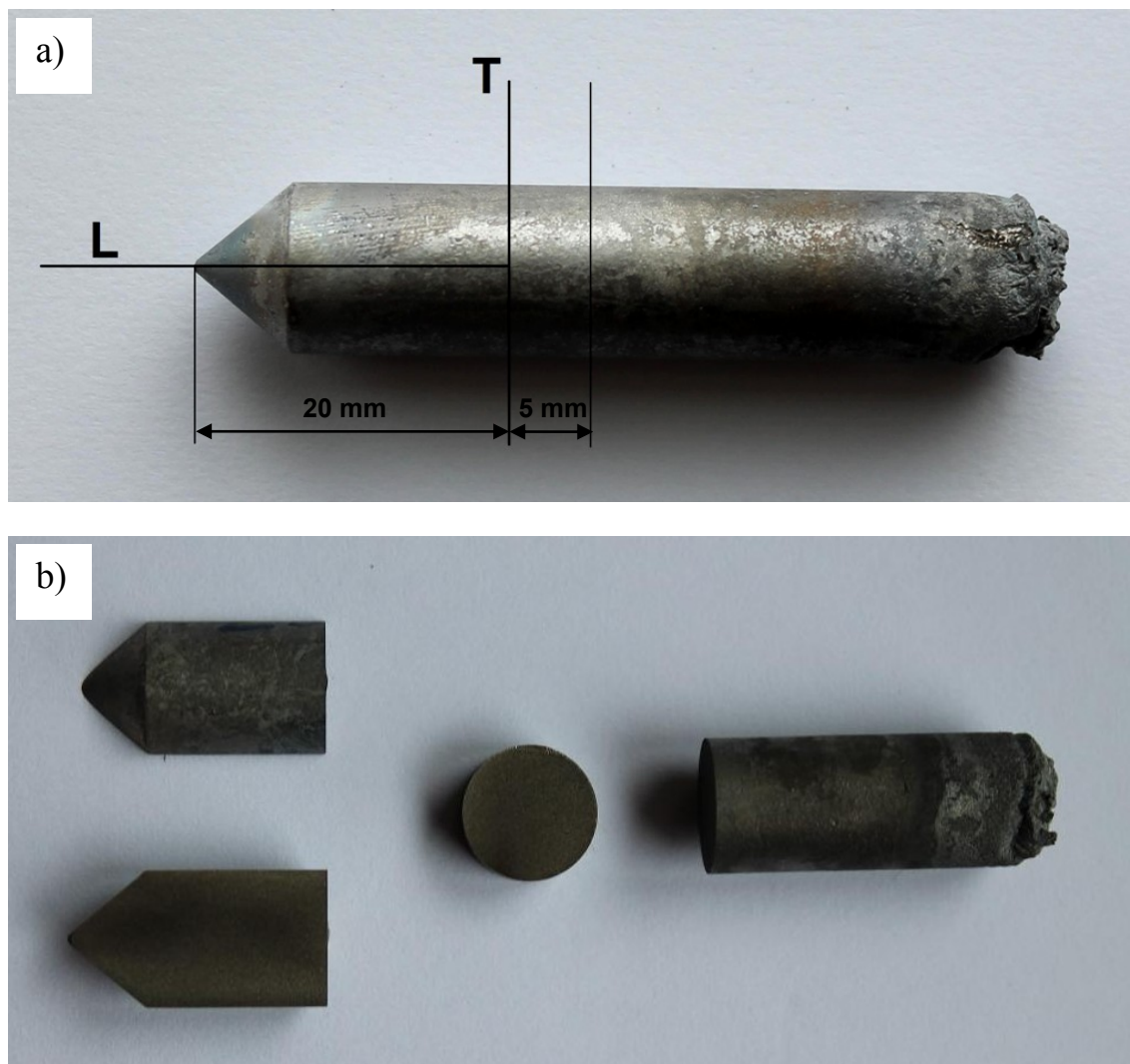
Použitím kelímku o specifickém vrcholovém úhlu došlo k omezení krystalizačních zárodků během tuhnutí. Tato metoda je zmíněna v kapitole 4.3.3. (obr. 12d). Teplota tavení materiálu byla 1550 °C při teplotním gradientu pece ≈ 77 °C/cm s použitím vodního chlazení, přičemž proces probíhal v ochranné atmosféře argonu o čistotě 5N. Metodou směrové krystalizace byly získány odlitky o průměru 11 mm a délce 55 mm (obr. 23c).



Obr. 23 a) Odlitek slitiny Ni-Al-Mo, b) korundová trubice pro směrovou krystalizaci, c) vzorek po směrové krystalizaci

7.2. Příprava vzorků pro metalografické pozorování

Za účelem hodnocení makrostruktury a mikrostruktury připravených vzorků byl na každém vzorku proveden podélný (L) a příčný (T) řez. Schéma řezu vzorků je na obrázku 24a. Řezání vzorků bylo provedeno na elektroerozivní drátové řezačce typu EDM CHMER W5F. Připravené segmenty jsou na obrázku 24b.



Obr. 24 a) Schéma podélného (L) a příčného (T) řezu, b) segmenty získané řezáním

Nařezané vzorky byly v dalším kroku zabakelitovány do vodivé grafitové pryskyřice, pomocí zařízení ECOPRES 100 značky Metkon[®]. Použití vodivé grafitové pryskyřice bylo nezbytné z hlediska plánovaného pozorování elektronovým mikroskopem.

Zabakelitované vzorky byly připraveny k broušení a leštění. Broušení vzorků probíhalo na laboratorní brusce a leštičce značky MTH KOMPAKT 1031. Vzorky byly upnuty v brusné hlavici po 6 kusech a postupně přebroušeny pod vodou na brusných papírech o zrnitosti 60, 180, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200 a 1500. Otáčky hlavičky byly nastaveny na 60 otáček za

minutu s přtlakem hlavice 10 newtonů a otáčky kotouče s brusným papírem byly nastaveny na 200 otáček za minutu, přičemž broušení na brusných papírech jednotlivých zrnitostí probíhalo vždy zhruba 3 minuty.

Přebroušené vzorky byly následně leštěny na stejném zařízení, s použitím leštícího plátna a s přidavkem hlínky (Al_2O_3). Leštění vzorků probíhalo rovněž s použitím brusné hlavice po dobu 10 minut na hlince o zrnitosti 1 μm a následně znovu 10 minut na hlince o zrnitosti 0,3 μm . Parametry leštění byly nastaveny obdobně jako během broušení, tedy otáčky hlavice 60 ot./min., přtlak hlavice 10 N a otáčky kotouče s leštícím plátnem 200 ot./min. Vzorky byly vyleštěny do zrcadlového lesku.

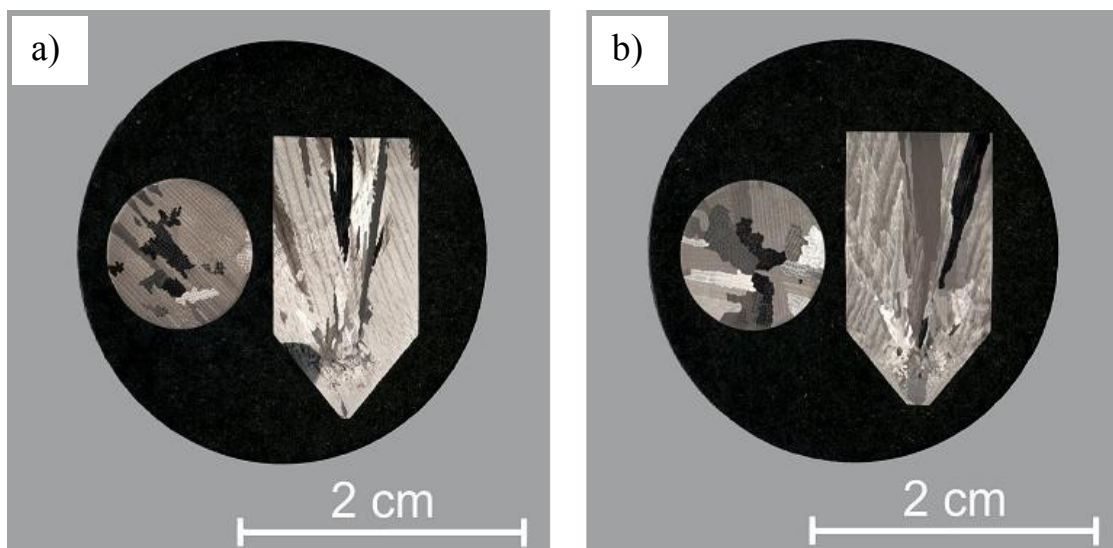
Vyleštěné vzorky byly leptány pomocí dvou chemických činidel. Za účelem hodnocení struktury z mikroskopického hlediska bylo použito selektivní leptadlo o složení H_2SO_4 , HNO_3 a H_3PO_4 v poměru 1:1:1, přičemž leptání probíhalo po dobu 30 sekund ve dvou intervalech po 15 sekundách. Na takto připravených vzorcích proběhlo mikroskopické pozorování mikrostruktury připravených slitin.

Za účelem makroskopického pozorování vzorků bylo použito leptadlo o složení 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 ml HCl , 50 ml methanolu a 50 ml destilované vody. Leptání vzorků probíhalo po dobu 3 minut. Pomocí tohoto leptadla byly vzorky připraveny k hodnocení z makroskopického hlediska.

7.3. Hodnocení makrostruktury vzorků

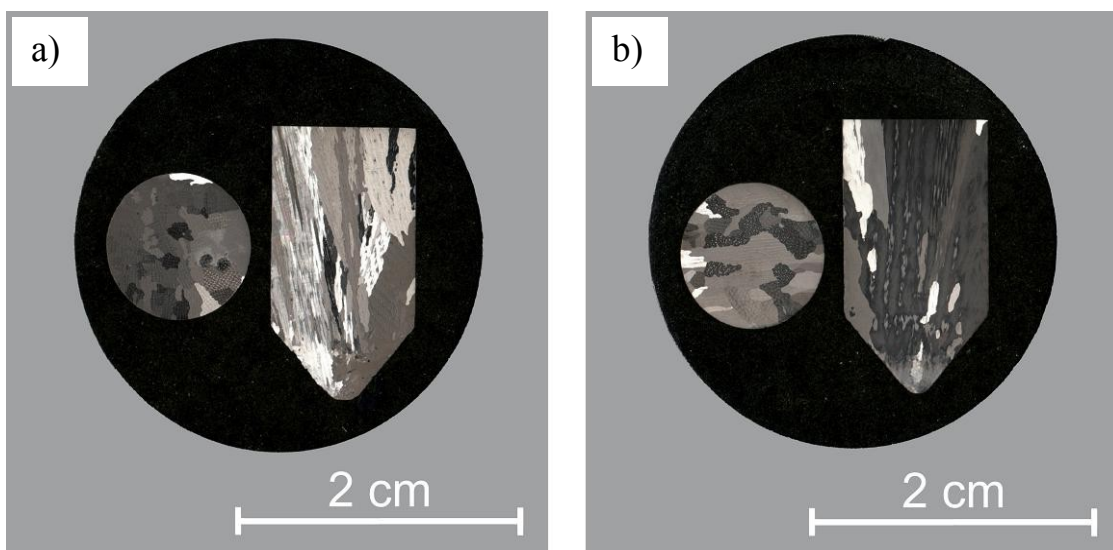
Snímky makrostruktury vzorků slitiny 251, 252 a 253 byly pořízeny na multifunkční tiskárně HP LaserJet 1536 dnf MFP.

Na obrázku 25a vidíme makrostrukturu vzorku 251.2, v příčném i podélném řezu, o chemickém složení 76Ni-16,7Al-7,3Mo (at. %), připraveného směrovou krystalizací rychlostí 50 mm/h. Na obrázku 25b je makrostruktura vzorku 251.3 rovněž v příčném a podélném řezu o stejném chemickém složení (76Ni-16,7Al-7,3Mo at. %), avšak připraveného při nižší rychlosti směrové krystalizace 20 mm/h. Na obou snímcích vidíme zrna usměrněná rovnoběžně s osou růstu, přičemž zrna vzorku 251.3, připravovaného nižší rychlostí směrové krystalizace, vykazují hrubší charakter v porovnání se zrny vzorku 251.2.



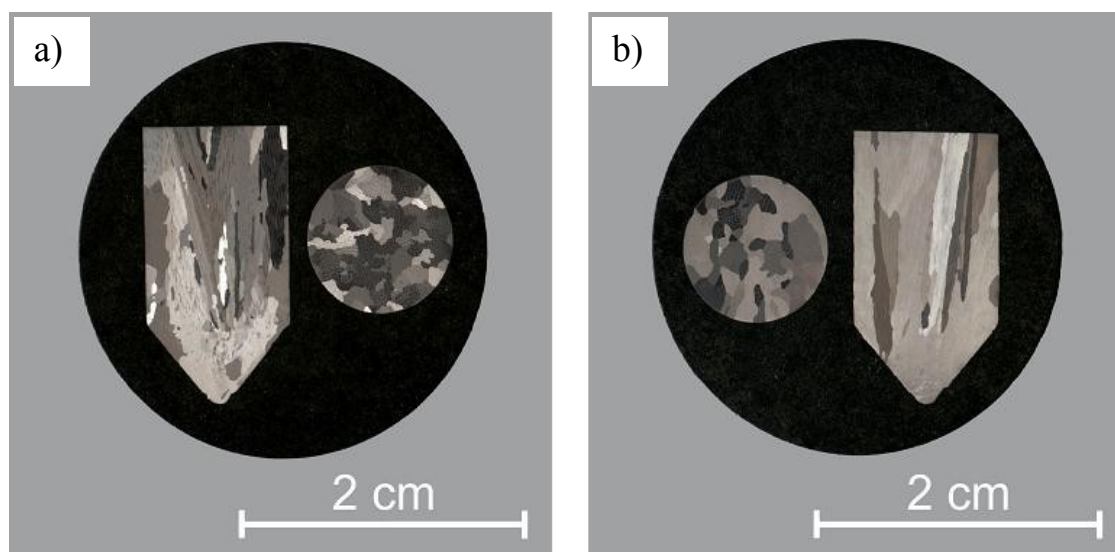
Obr. 25 Makrostruktura vzorků slitiny 251 o složení 76Ni-16,7Al-7,3Mo (at. %)
a) vzorek 251.2 připravený rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h,
b) vzorek 251.3 připravený rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h

Obrázek 26a zachycuje makrostrukturu vzorku 252.2 v řezu příčném i podélném o chemickém složení 76,8Ni-16,7Al-6,5Mo (at. %), připraveného rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h. Na obrázku 26b je zachycena makrostruktura vzorku 252.3, v podélném i příčném řezu, o stejném chemickém složení (76,8Ni-16,7Al-6,5Mo at. %), avšak připraveného nižší rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h. Na obou snímcích znovu vidíme usměrněnou strukturu a hrubší charakter zrn vzorku 252.3 připravovaného nižší rychlostí směrové krystalizace. Slitina 252 s nižším obsahem molybdeny nevykazuje z makroskopického hlediska výraznější rozdíly vůči slitině 251.



Obr. 26 Makrostruktura vzorků slitiny 252 o složení 76,8Ni-16,7Al-6,5Mo (at. %)
a) vzorek 252.2 připravený rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h,
b) vzorek 252.3 připravený rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h

Makrostruktura vzorku 253.2 v příčném i podélném řezu je zachycena na obrázku 27a. Vzorek 253.2 o chemickém složení 78Ni-16,5Al-5,5Mo (at. %) byl připravován rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h. Obrázek 27b zachycuje makrostrukturu vzorku 253.3, v příčném i podélném řezu, o stejném chemickém složení (78Ni-16,5Al-5,5Mo at. %), avšak připraveného nižší rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h. Na snímcích lze pozorovat, stejně jako u předchozích slitin, směrově krystalizovanou strukturu, přičemž vzorek 253.3 připravovaný nižší rychlostí směrové krystalizace vykazuje oproti vzorku 253.2 hrubší charakter zrn. Slitina 253 s nejnižším obsahem molybdeny nevykazuje z makroskopického hlediska výrazné rozdíly vůči předchozím slitinám.



Obr. 27 Makrostruktura vzorků slitiny 253 o složení 78Ni-16,5Al-5,5Mo (at. %)
a) vzorek 253.2 připravený rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h,
b) vzorek 253.3 připravený rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h

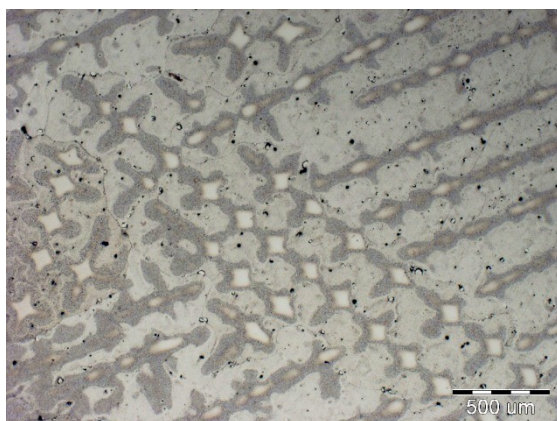
Z makroskopického hlediska lze pozorovat na všech vzorcích zrna vykazující směrově krystalizovaný charakter. Patrný je vliv rychlosti směrové krystalizace na výslednou strukturu. Zrna vzorků připravených nižší rychlostí směrové krystalizace (20 mm/h) mají oproti vzorkům připraveným vyšší rychlostí směrové krystalizace (50 mm/h) hrubší charakter. Z makroskopického hlediska není patrný vliv chemického složení na výslednou strukturu. Slitina 253 s nejnižším obsahem molybdeny nevykazuje v porovnání se slitinou 251 výrazné rozdíly.

7.4. Hodnocení mikrostruktury vzorků

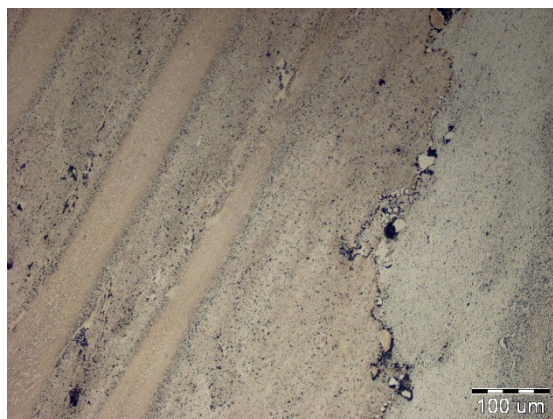
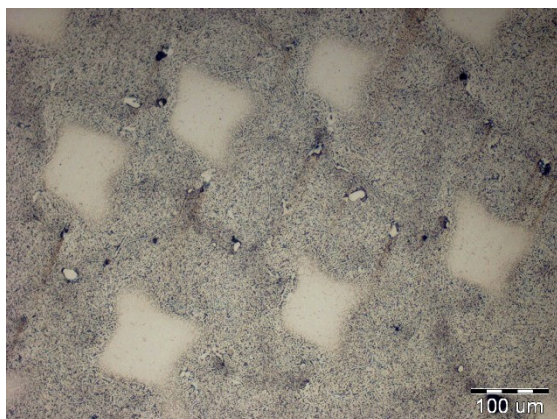
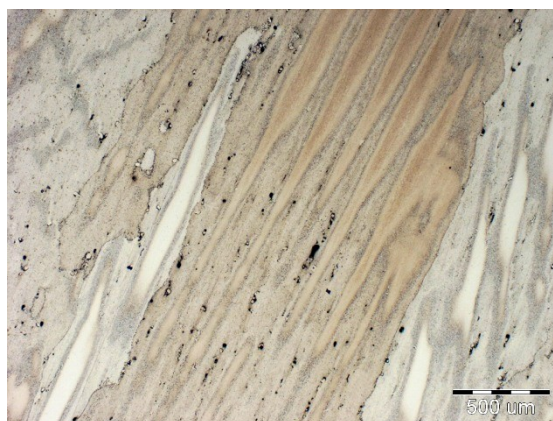
Mikrostruktura vzorků naleptaných selektivním leptadlem byla zdokumentována pomocí inverzního metalografického mikroskopu OLYMPUS GX51, vybaveného digitální kamerou OLYMPUS DP12. Pořízeny byly fotografie každého vzorku v příčném i podélném řezu a při různých zvětšeních. Presentované fotografie byly pořízeny při zvětšení 50x (měřítko 500 μm), 200x (měřítko 100 μm) a 1000x (20 μm). Struktura všech slitin je multifázová.

Na obrázku 28 je mikrostruktura vzorku 251.2 v příčném (T) i podélném řezu (L), připraveného rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h. Chemické složení vzorku 251.2 je 76Ni-16,7Al-7,3Mo (at. %).

Příčný řez (T)



Podélný řez (L)

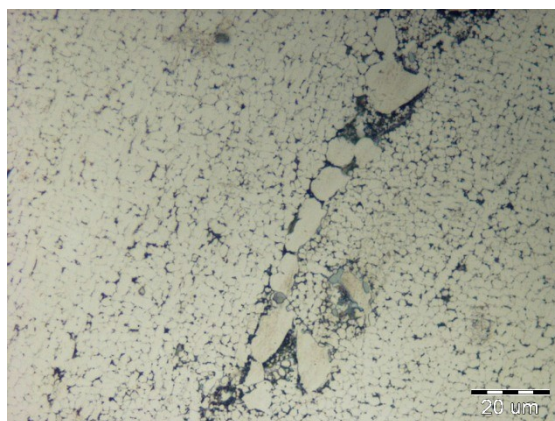
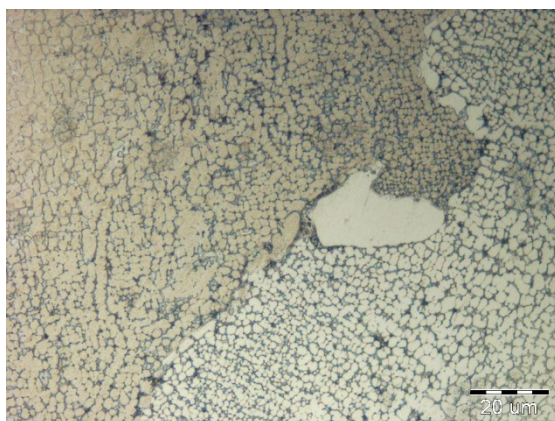
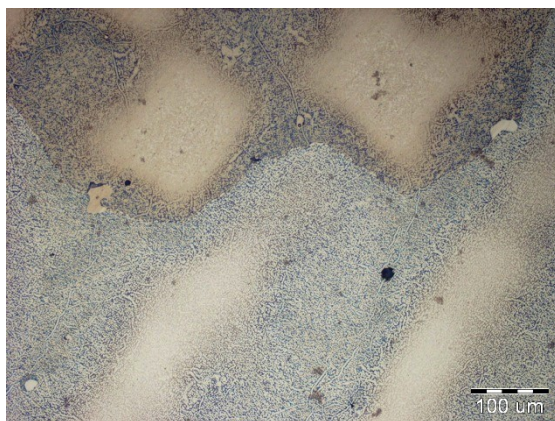
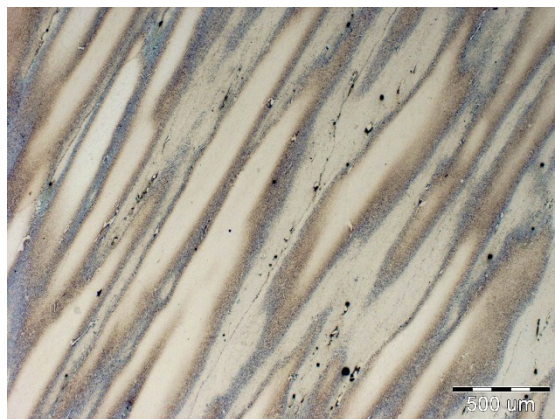
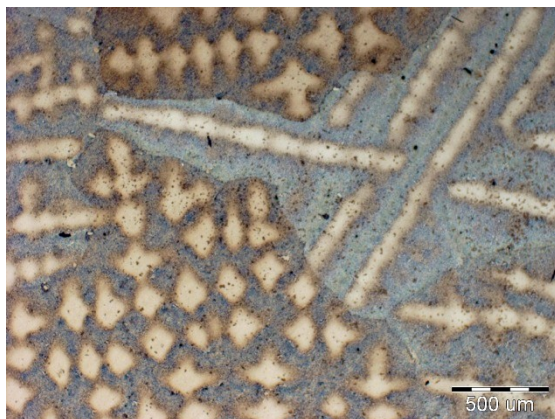


Obr. 28 Mikrostruktura vzorku 251.2 v příčném a podélném řezu při různých zvětšeních

Na obrázku 29 je mikrostruktura vzorku 251.3 v příčném (T) i podélném řezu (L), připraveného rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h. Chemické složení vzorku 251.3 je 76Ni-16,7Al-7,3Mo (at. %).

Příčný řez (T)

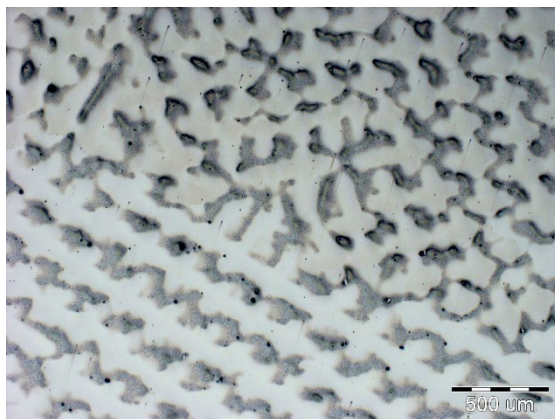
Podélný řez (L)



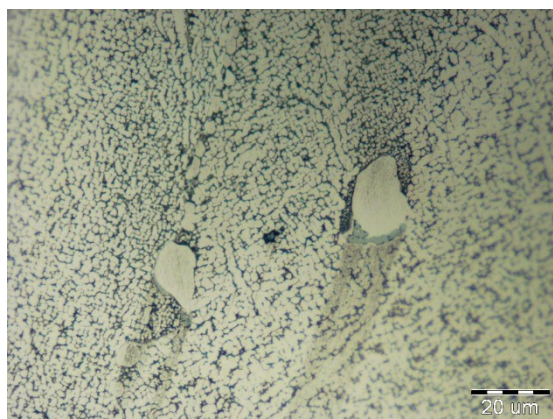
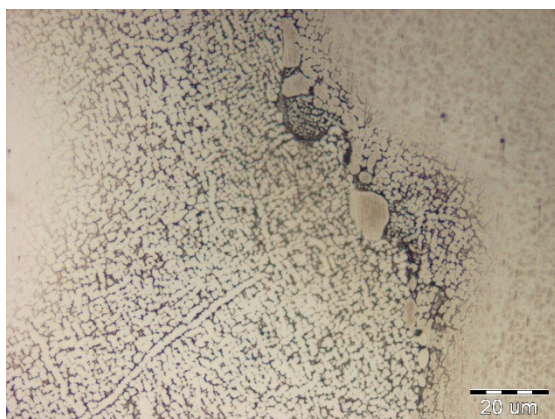
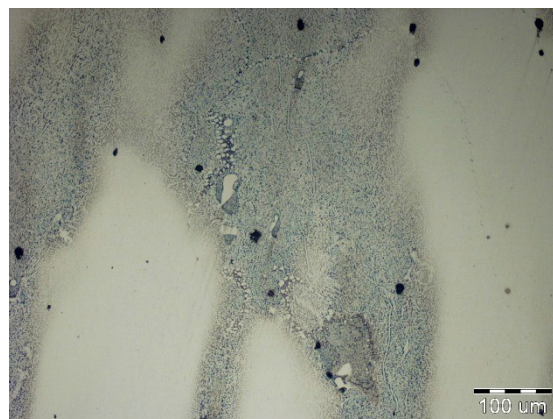
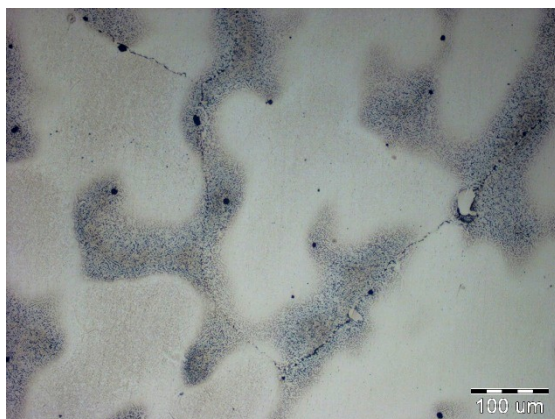
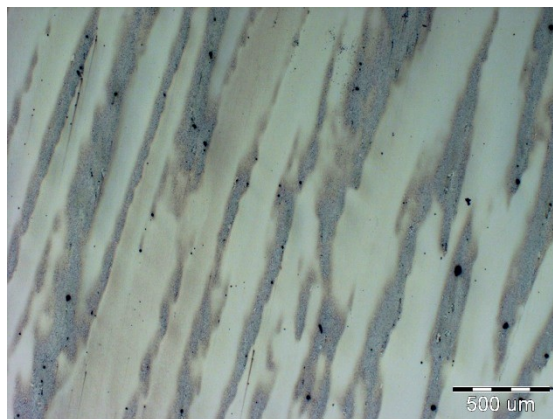
Obr. 29 Mikrostruktura vzorku 251.3 v příčném a podélném řezu při různých zvětšeních

Obrázek 30 zachycuje mikrostrukturu vzorku 252.2 v příčném (T) i podélném řezu (L), připraveného rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h. Chemické složení vzorku 252.2 je 76,8Ni-16,7Al-6,5Mo (at. %).

Příčný řez (T)



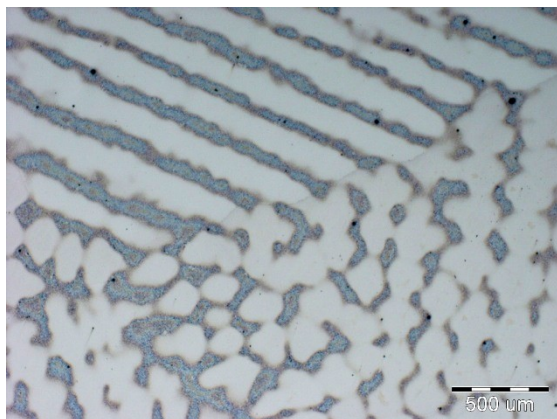
Podélný řez (L)



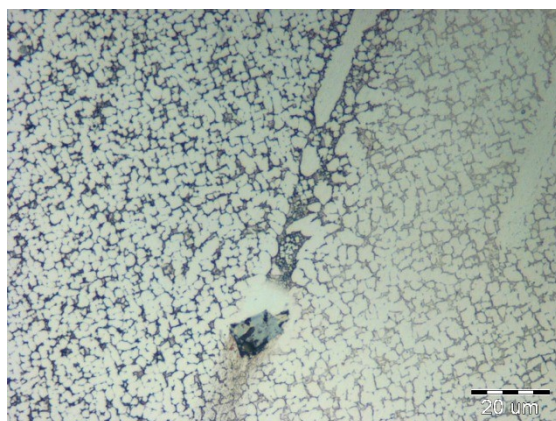
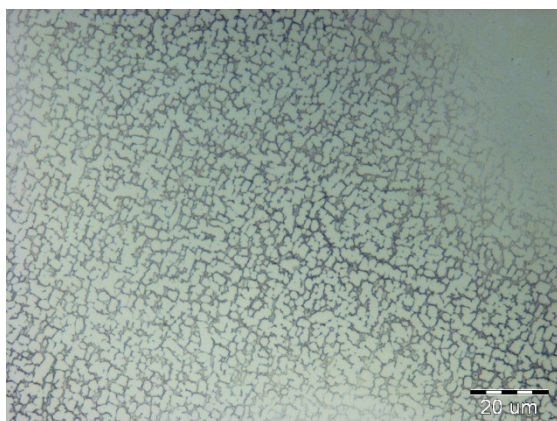
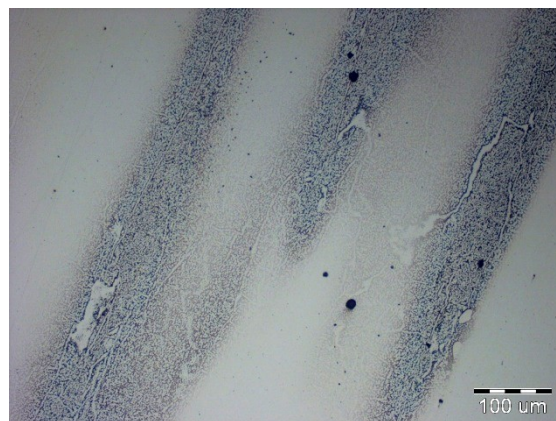
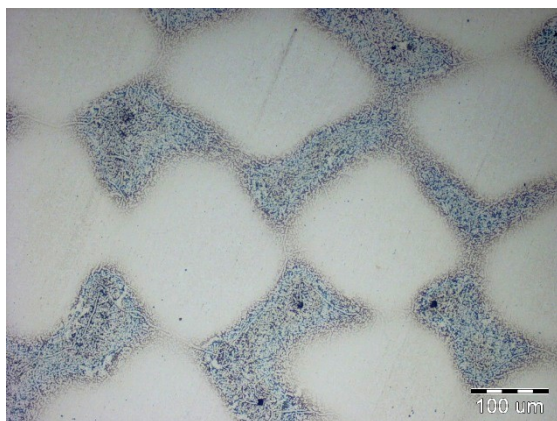
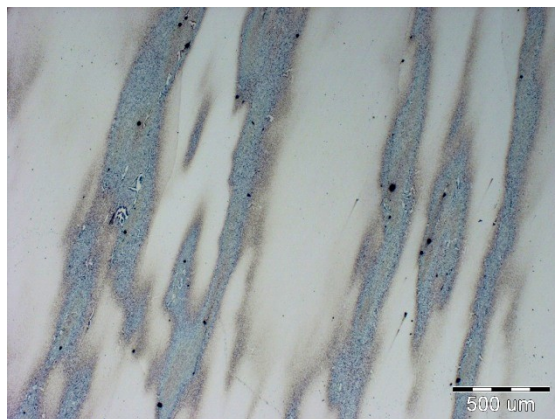
Obr. 30 Mikrostruktura vzorku 252.2 v příčném a podélném řezu při různých zvětšeních

Obrázek 31 zachycuje mikrostrukturu vzorku 252.3 v příčném (T) i podélném řezu (L), připraveného rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h. Chemické složení vzorku 252.3 je 76,8Ni-16,7Al-6,5Mo (at. %).

Příčný řez (T)



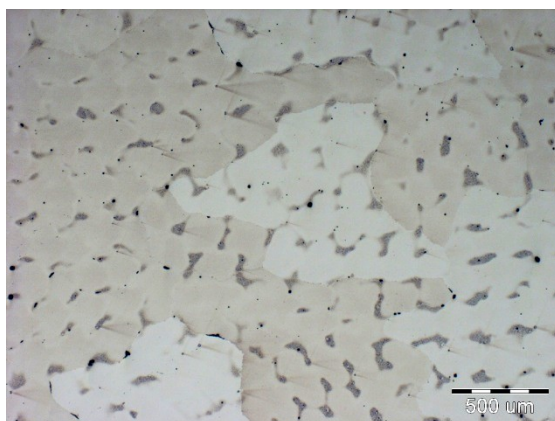
Podélný řez (L)



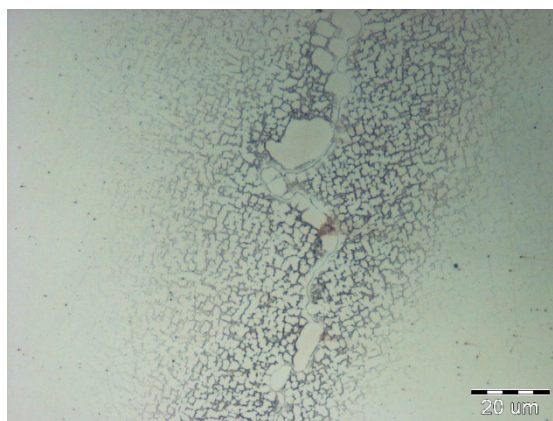
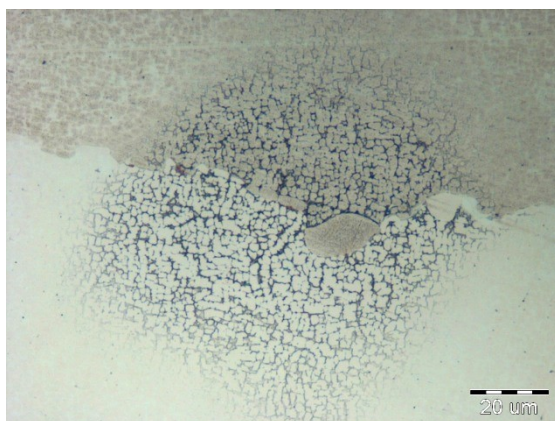
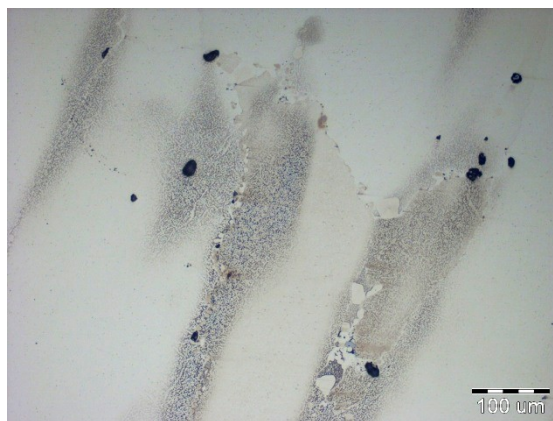
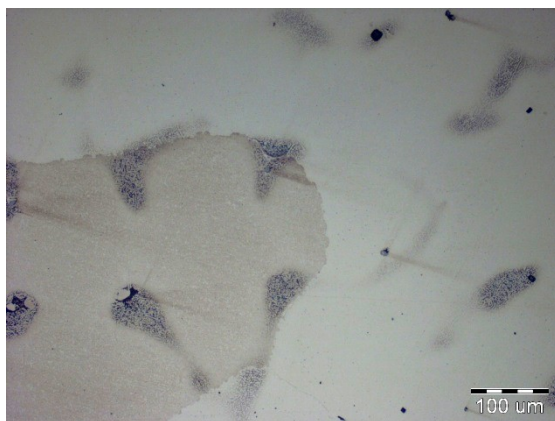
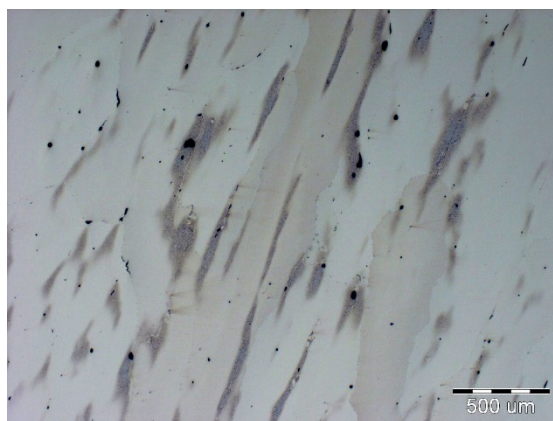
Obr. 31 Mikrostruktura vzorku 252.3 v příčném a podélném řezu při různých zvětšeních

Obrázek 32 zachycuje mikrostrukturu vzorku 253.2 v příčném (T) i podélném řezu (L), připraveného rychlostí směrové krystalizace 50 mm/h. Chemické složení vzorku 253.2 je 78Ni-16,5Al-5,5Mo (at. %).

Příčný řez (T)



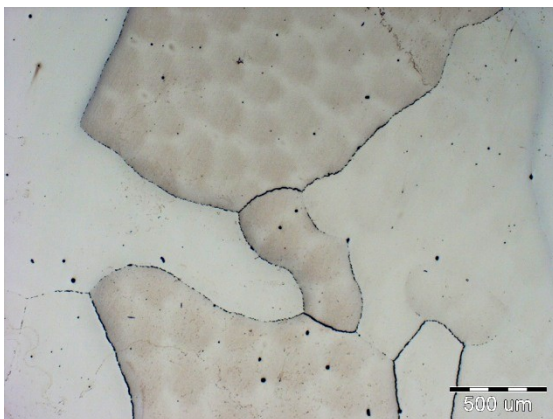
Podélný řez (L)



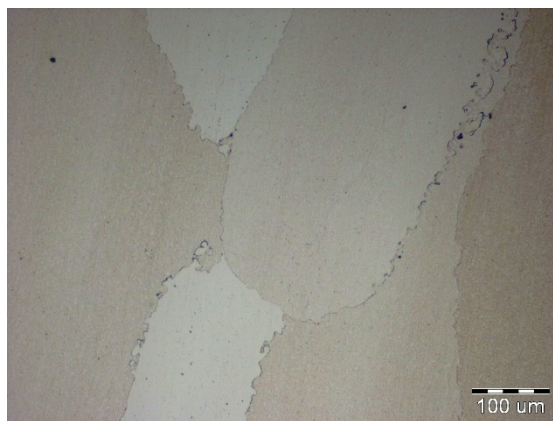
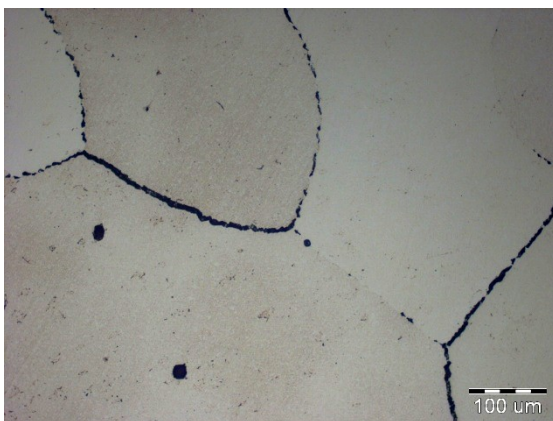
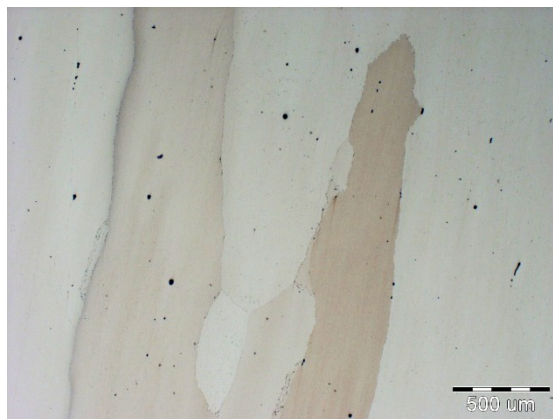
Obr. 32 Mikrostruktura vzorku 253.2 v příčném a podélném řezu při různých zvětšeních

Obrázek 33 zachycuje mikrostrukturu vzorku 253.3 v příčném (T) i podélném řezu (L), připraveného rychlostí směrové krystalizace 20 mm/h. Chemické složení vzorku 253.3 je 78Ni-16,5Al-5,5Mo (at. %).

Příčný řez (T)



Podélný řez (L)



Obr. 33 Mikrostruktura vzorku 253.2 v příčném a podélném řezu při různých zvětšeních

Hodnocení mikrostruktur vzorků s popisem fází, vyskytujících se v mikrostrukturách, proběhne v následující kapitole. Jednotlivé fáze byly identifikovány pomocí analýzy EDS (energieově disperzní spektrometrie).

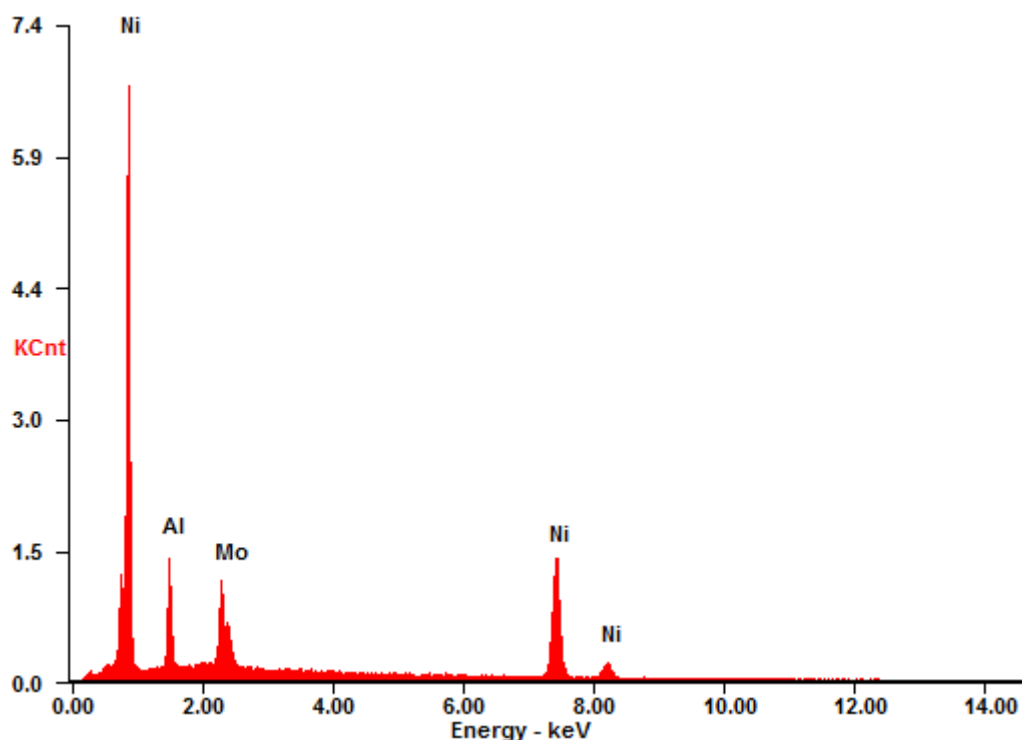
7.5. EDS analýza vzorků

Za účelem identifikace fází nacházejících se v pozorovaných mikrostrukturách byla na všech vzorcích (251.2, 251.3, 252.2, 252.3, 253.2 a 253.3) provedena fázová analýza pouze v podélném řezu (L). Fázová analýza byla provedena metodou EDS (energieově disperzní spektrometrie) na řádkovacím elektronovém mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveném sondou APOLLO X.

Nejdříve byla provedena plošná analýza všech vzorků za účelem stanovení průměrných obsahů niklu, hliníku a molybdenu ve slitinách. Zjištěné chemické složení vzorků prezentuje tabulka 8. Na obrázku 34 je zobrazeno spektrum vzorku 251.2 z EDS analýzy, zachycující detekované prvky. Analýza probíhala při dvěstěnásobném zvětšení.

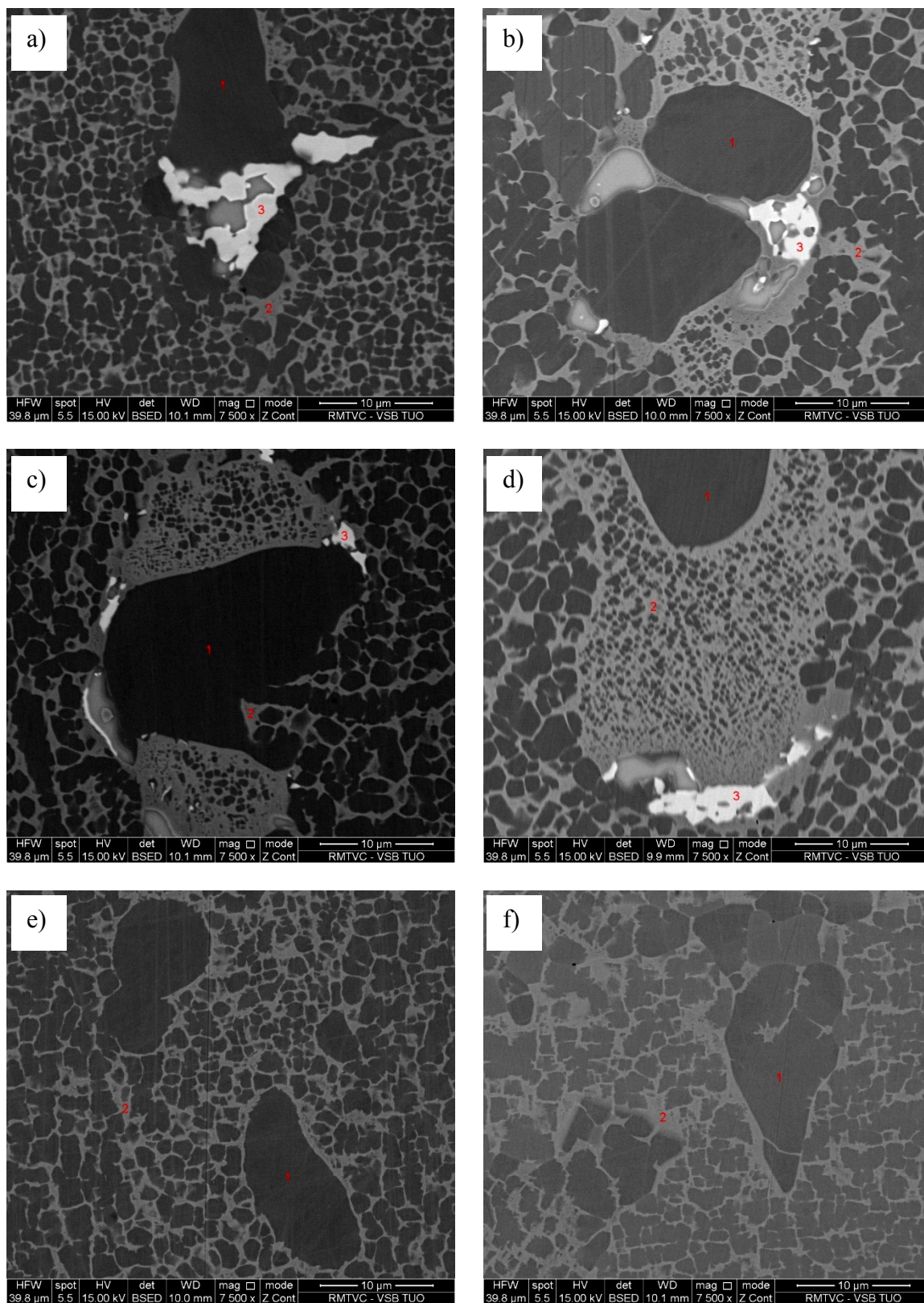
Tab. 8 Chemické složení vzorků stanovené plošnou analýzou EDS

Označení vzorku	Prvek	Chemické složení [at. %]	Chemické složení [hm. %]
251.2 L	Al	$16,99 \pm 0,03$	$8,11 \pm 0,04$
	Mo	$8,50 \pm 0,52$	$14,43 \pm 0,83$
	Ni	$74,52 \pm 0,49$	$77,47 \pm 0,78$
251.3 L	Al	$16,99 \pm 0,05$	$8,14 \pm 0,03$
	Mo	$7,53 \pm 0,01$	$12,86 \pm 0,01$
	Ni	$75,50 \pm 0,06$	$78,98 \pm 0,04$
252.2 L	Al	$16,76 \pm 0,02$	$8,09 \pm 0,01$
	Mo	$6,79 \pm 0,04$	$11,65 \pm 0,07$
	Ni	$76,45 \pm 0,06$	$80,27 \pm 0,08$
252.3 L	Al	$16,20 \pm 0,09$	$7,81 \pm 0,04$
	Mo	$6,62 \pm 0,06$	$11,33 \pm 0,10$
	Ni	$77,18 \pm 0,15$	$80,87 \pm 0,15$
253.2 L	Al	$16,27 \pm 0,35$	$7,87 \pm 0,19$
	Mo	$6,02 \pm 0,10$	$10,35 \pm 0,15$
	Ni	$77,72 \pm 0,25$	$81,79 \pm 0,05$
253.3 L	Al	$15,66 \pm 0,06$	$7,56 \pm 0,03$
	Mo	$5,79 \pm 0,01$	$9,94 \pm 0,02$
	Ni	$78,55 \pm 0,06$	$82,50 \pm 0,05$



Obr. 34 Ukázka spektra z plošné analýzy EDS vzorku 251.2

Pomocí bodové analýzy EDS následně proběhlo stanovení chemického složení jednotlivých fází, vyskytujících se ve struktuře. Analyzovány byly opět všechny vzorky (251.2, 251.3, 252.2, 252.3, 253.2 a 253.3) v podélném řezu (L). Fotodokumentace analyzovaných míst vzorků 251.2, 251.3, 252.2, 252.3, 253.2 a 253.3 je na obrázku 35a až 35f. Bodovou analýzou zjištěné chemické složení tmavě šedé fáze vyskytující se ve všech slitinách je uvedeno v tabulce 9 s označením místa měření 1. Chemické složení světle šedé fáze je uvedeno v tabulce 10 s označením místa měření 2. Chemické složení velmi světlé fáze prezentuje tabulka 11 s označením místa měření 3 v jednotlivých vzorcích, ve kterých se tato fáze vyskytovala. Ve vzorcích 253.2 a 253.3 s nižším obsahem molybdeny nebyla tato světlá fáze nalezena. Analýza chemického složení probíhala při zvětšení 50 000x. U velmi jemných fází mohou být výsledky měření ovlivněny okolím.



Obr. 35 Mikrostruktura analyzovaných vzorků s označením konkrétního místa stanovení chemického složení jednotlivých fází: a) 251.2, b) 251.3, c) 252.2, d) 252.3, e) 253.2, f) 253.3

Tab. 9 Chemické složení tmavě šedé fáze v jednotlivých vzorcích - bod 1

Označení vzorku	Prvek	Chemické složení [at. %]	Chemické složení [hm. %]
251.2 L	Al	$21,05 \pm 0,17$	$10,59 \pm 0,11$
	Mo	$4,34 \pm 0,23$	$7,76 \pm 0,38$
	Ni	$74,61 \pm 0,05$	$81,65 \pm 0,27$
251.3 L	Al	$20,30 \pm 0,03$	$10,14 \pm 0,04$
	Mo	$4,77 \pm 0,16$	$8,47 \pm 0,27$
	Ni	$74,93 \pm 0,12$	$81,40 \pm 0,23$
252.2 L	Al	$21,19 \pm 0,21$	$10,65 \pm 0,12$
	Mo	$4,52 \pm 0,05$	$8,08 \pm 0,08$
	Ni	$74,30 \pm 0,16$	$81,27 \pm 0,05$
252.3 L	Al	$20,17 \pm 0,40$	$10,08 \pm 0,26$
	Mo	$4,54 \pm 0,39$	$8,07 \pm 0,66$
	Ni	$75,30 \pm 0,02$	$81,86 \pm 0,40$
253.2 L	Al	$20,91 \pm 0,06$	$10,53 \pm 0,05$
	Mo	$4,02 \pm 0,17$	$7,20 \pm 0,29$
	Ni	$75,08 \pm 0,11$	$82,27 \pm 0,24$
253.3 L	Al	$19,36 \pm 0,03$	$9,63 \pm 0,03$
	Mo	$4,52 \pm 0,16$	$8,00 \pm 0,27$
	Ni	$76,13 \pm 0,13$	$82,38 \pm 0,24$

Tab. 10 Chemické složení světle šedé fáze v jednotlivých vzorcích - bod 2

Označení vzorku	Prvek	Chemické složení [at. %]	Chemické složení [hm. %]
251.2 L	Al	$8,26 \pm 0,48$	$3,61 \pm 0,23$
	Mo	$15,18 \pm 0,72$	$23,58 \pm 0,96$
	Ni	$76,57 \pm 0,25$	$72,81 \pm 0,73$
251.3 L	Al	$7,01 \pm 0,09$	$3,05 \pm 0,04$
	Mo	$14,91 \pm 0,31$	$23,05 \pm 0,44$
	Ni	$78,09 \pm 0,40$	$73,90 \pm 0,48$
252.2 L	Al	$8,07 \pm 0,19$	$3,56 \pm 0,10$
	Mo	$13,82 \pm 0,18$	$21,62 \pm 0,23$
	Ni	$78,12 \pm 0,02$	$74,82 \pm 0,14$
252.3 L	Al	$7,97 \pm 0,20$	$3,55 \pm 0,11$
	Mo	$11,79 \pm 0,98$	$18,67 \pm 1,43$
	Ni	$80,25 \pm 0,79$	$77,79 \pm 1,32$
253.2 L	Al	$7,76 \pm 0,12$	$3,45 \pm 0,06$
	Mo	$11,88 \pm 0,24$	$18,79 \pm 0,34$
	Ni	$80,37 \pm 0,13$	$77,76 \pm 0,28$
253.3 L	Al	$10,20 \pm 0,82$	$4,73 \pm 0,42$
	Mo	$7,54 \pm 0,52$	$12,41 \pm 0,76$
	Ni	$82,26 \pm 0,30$	$82,87 \pm 0,34$

Tab. 11 Chemické složení světlé fáze v jednotlivých vzorcích - bod 3

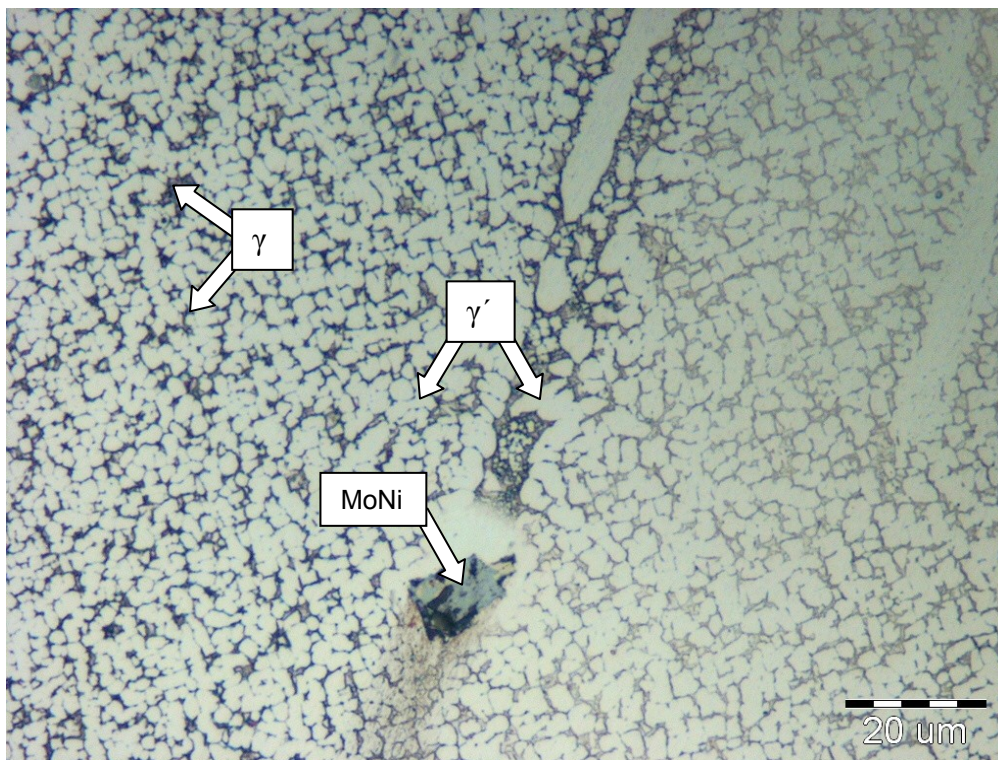
Označení vzorku	Prvek	Chemické složení [at. %]	Chemické složení [hm. %]
251.2 L	Al	$7,43 \pm 0,14$	$2,62 \pm 0,05$
	Mo	$54,16 \pm 0,10$	$67,91 \pm 0,13$
	Ni	$38,42 \pm 0,23$	$29,48 \pm 0,17$
251.3 L	Al	$5,05 \pm 0,09$	$1,75 \pm 0,04$
	Mo	$56,41 \pm 0,47$	$69,29 \pm 0,40$
	Ni	$38,55 \pm 0,38$	$28,97 \pm 0,36$
252.2 L	Al	$6,09 \pm 0,52$	$2,17 \pm 0,24$
	Mo	$51,27 \pm 4,61$	$64,73 \pm 4,22$
	Ni	$42,64 \pm 4,09$	$33,10 \pm 3,99$
252.3 L	Al	$4,51 \pm 2,53$	$1,59 \pm 0,88$
	Mo	$51,25 \pm 3,71$	$64,36 \pm 4,17$
	Ni	$44,25 \pm 6,23$	$34,06 \pm 5,05$

Poznámka: Světlá fáze nebyla ve vzorcích 253.2 a 253.3 nalezena.

Pomocí fázové analýzy EDS byly ve struktuře slitin 251 a 252 s vyšším obsahem molybdenu identifikovány tři typy fází, jejichž složení vykazuje v jednotlivých vzorcích rozdíly. Všechny tyto fáze, vyskytující se ve struktuře, jsou současně tvořeny niklem, hliníkem i molybdenem, nicméně v jednotlivých fázích se obsahy těchto prvků výrazně liší. Tmavě šedá fáze vykazuje chemické složení blízké stechiometrickému poměru A_3B . Jedná se tedy o fázi γ' (Ni_3Al , Mo). Světle šedá fáze vykazuje nižší obsah hliníku a vyšší obsah molybdenu. Jedná se o tuhý roztok molybdenu a hliníku v niklu, tedy fázi γ . Velmi světlá fáze vykazuje vysoký obsah molybdenu, jedná se tedy o částici bohatou na molybden. Obsah molybdenu v této fázi dokonce převyšuje obsah niklu.

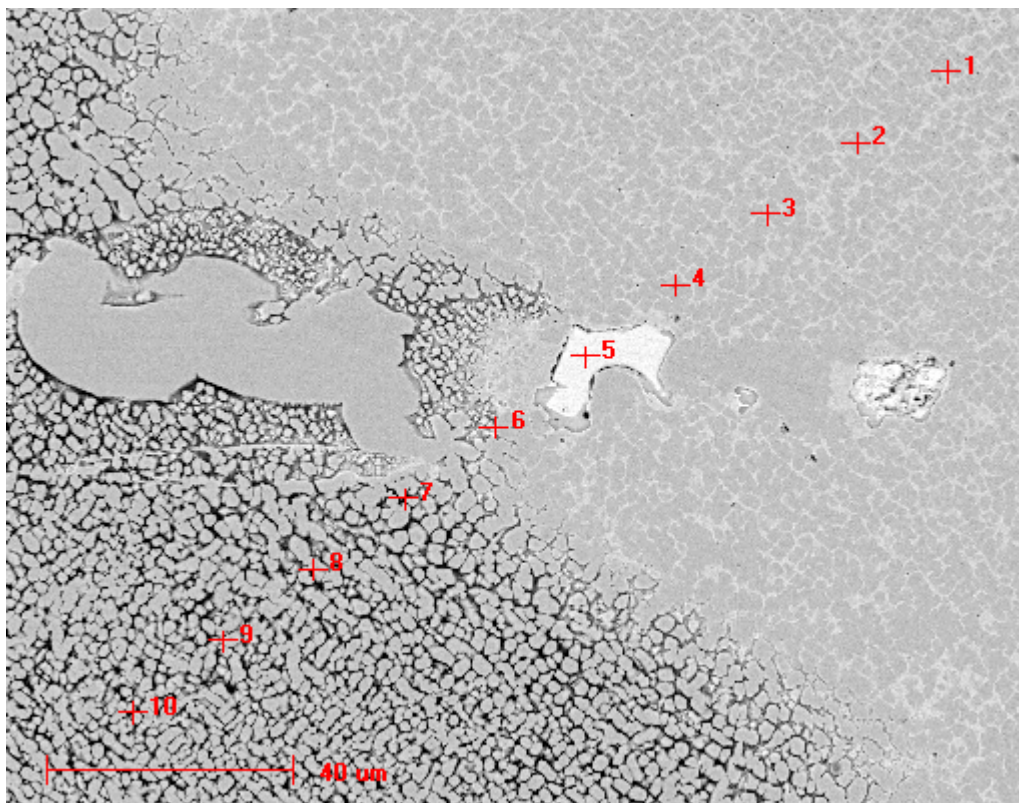
Identifikované fáze γ' a γ odpovídají, dle chemického složení slitin, ternárnímu diagramu (obr. 15). Dle ternárního diagramu se ve struktuře připravovaných slitin mohou vyskytovat fáze γ' a γ , případně fáze $MoNi_4$. Při odchylce chemického složení připadá v úvahu také fáze $MoNi_3$. Nicméně obsah molybdenu ve fázi určené metodou EDS převyšuje obsah niklu, a proto nelze fázi přesně určit jako $MoNi_4$ nebo $MoNi_3$. Molybdenové částice detekované ve struktuře vykazují spíše chemické složení blízké, dle ternárního diagramu (obr. 15), fázi Mo_7Ni_7 . Ve struktuře bohužel nebyl pozorován výskyt molybdenových vláken. Na základě

pozorované mikrostruktury a provedené EDS analýzy je zřejmé, že se molybden vyloučil převážně v blízkosti a na hranicích zrn ve formě částic MoNi, obsahujících malé množství hliníku. Zbylý molybden zůstal vázán v tuhém roztoku niklu a fázi Ni_3Al . Výsledky analýzy EDS vztažené k mikrostruktuře pozorované na optickém mikroskopu prezentuje obrázek 36. Na obrázku 36 je mikrostruktura vzorku 252.3 v podélném řezu, kde jsou dle EDS tmavé oblasti fáze γ (tuhý roztok niklu) a světle šedé oblasti fáze γ' (Ni_3Al). Ve struktuře lze vidět i částici MoNi. Fáze γ' má v mikrostrukturách všech vzorků velmi jemný charakter.



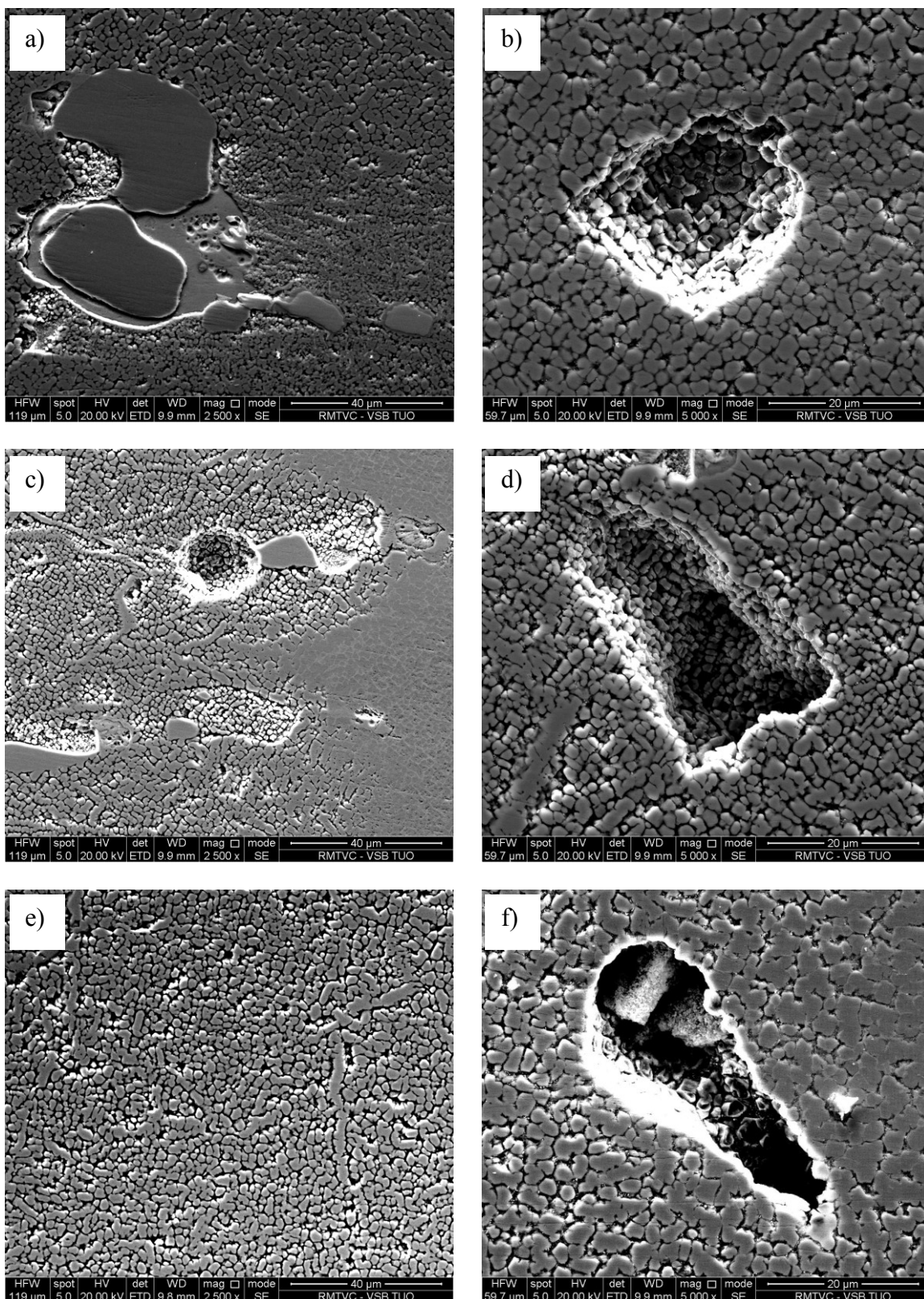
Obr. 36 Popis fází v mikrostruktuře vzorku 252.3 (L)

Dále byla provedena liniová EDS analýza přes přechod barevně odlišných oblastí (např. obr. 28) viditelně tvořených fázemi γ' a γ , pozorovaných v mikrostrukturách vzorků 251.2, 251.3, 252.2, 252.3 a 253.2 za účelem určení rozdílu chemického složení těchto oblastí. Liniová analýza nebyla provedena na vzorku 253.3, jelikož zde tyto přechody nebyly pozorovány. Schéma liniové analýzy EDS je na obrázku 37. Analýzou bylo zjištěno, že světlé oblasti v mikrostrukturách jsou rovněž tvořeny fázemi γ' a γ , přičemž fáze obou oblastí nevykazují výrazné rozdíly v chemickém složení. Jedná se tedy o leptací efekt způsobený pravděpodobně jinou vzájemnou krystalografickou orientací těchto oblastí. Tento jev byl pozorován také v publikacích [20,21] zmíněných v teoretické části této práce, kde jsou tyto oblasti označovány jako oblasti dendritické a mezidendritické.



Obr. 37 Schéma liniové EDS analýzy vzorek 252.3 v podélném řezu (bod 5 – částice MoNi)

Během liniové EDS analýzy byly pořízeny detailní fotografie mikrostruktury všech vzorků (251.2, 251.3, 252.2, 252.3, 253.2 a 253.3) v podélném řezu. Fotodokumentace probíhala, obdobně jako EDS analýza, na řádkovacím elektronovém mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveném sondou APOLLO X. Byl využit detektor SE, což je detektor sekundárních elektronů. Na obrázku 38a,b je zachycena mikrostruktura vzorku 251.3, obrázek 38c,d prezentuje mikrostrukturu vzorku 252.2 a na obrázku 38e,f je zachycena mikrostruktura vzorku 252.3. Na obrázku 38a až f lze detailně vidět fáze γ' a γ . Na obrázku 38b,d,f jsou zachycena místa ve struktuře, v nichž se patrně nacházely molybdenové částice (MoNi), které byly během metalografické přípravy broušením vytrženy ze struktury.



Obr. 38 Mikrostruktúra zachycená rádiovacím elektrónovým mikroskopom s detektorom sekundárných elektrónov (SE) vzorků: a), b) 251.3; c), d) 252.2; e), f) 252.3

7.6. Hodnocení pórovitosti a mikrotvrdosti vzorků

Na všech vzorcích (251.2, 251.3, 252.2, 252.3, 253.2 a 253.3) proběhlo hodnocení pórovitosti a mikrotvrdosti v příčném (T) i podélném (L) řezu. Pórovitost byla vyhodnocena metodou obrazové analýzy na inverzním metalografickém mikroskopu OLYMPUS GX51, vybaveném digitální kamerou OLYMPUS DP12, s pomocí programu AnalysisAuto. Analyzováno bylo vždy deset ploch napříč měřeným vzorkem a z výsledků byly stanoveny průměrné hodnoty. Získané hodnoty pórovitosti u jednotlivých vzorků jsou prezentovány v tabulce 12.

Tab. 12 Hodnoty pórovitosti jednotlivých vzorků

Označení vzorku	Rychlost směrové krystalizace [mm/h]	Řez	Pórovitost [%]
251.2	50	Podélný	0,191 ± 0,057
		Příčný	0,133 ± 0,040
251.3	20	Podélný	0,103 ± 0,039
		Příčný	0,119 ± 0,046
252.2	50	Podélný	0,125 ± 0,040
		Příčný	0,144 ± 0,053
252.3	20	Podélný	0,090 ± 0,020
		Příčný	0,089 ± 0,027
253.2	50	Podélný	0,145 ± 0,034
		Příčný	0,139 ± 0,046
253.3	20	Podélný	0,104 ± 0,047
		Příčný	0,122 ± 0,060

Naměřené hodnoty pórovitosti vykazují rozdíly v závislosti na různé rychlosti směrové krystalizace. U vzorků připravovaných vyšší rychlostí směrové krystalizace (251.2, 252.2, 253.2) jsou hodnoty pórovitosti, v porovnání se vzorky připravovanými nižší rychlostí směrové krystalizace (251.3, 252.3, 253.3), vyšší. Hodnoty pórovitosti příčného a podélného řezu v rámci jednotlivých slitin nevykazují ve většině případů výrazné rozdíly.

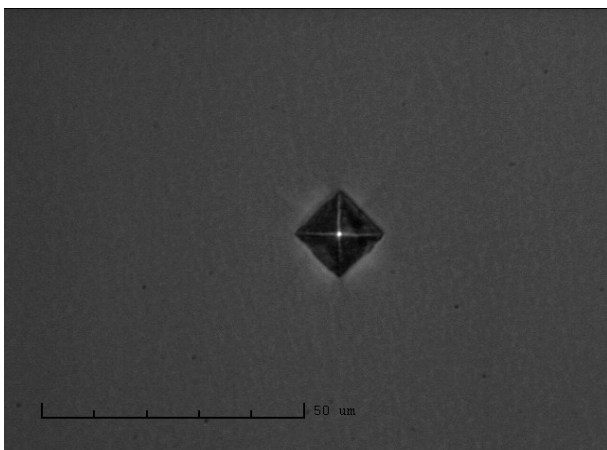
Mikrotvrдость HV 0.05 byla vyhodnocena na mikrotvrdoměru FM-100 s řídicí jednotkou FM-ARS 900. Měření probíhalo při zatížení 50 gramů (0,49 Newtonů), po dobu 7 sekund při každém vpichu. Zvolena byla plošná metoda měření s pravidelným krokem o rozsahu dvaceti vpichů na každém vzorku v příčném (T) a podélném (L) řezu. Ze získaných výsledků byly stanoveny průměrné hodnoty mikrotvrlosti HV 0.05, které jsou prezentovány v tabulce 13.

Tab. 13 Hodnoty mikrotvrlosti HV 0.05 jednotlivých vzorků

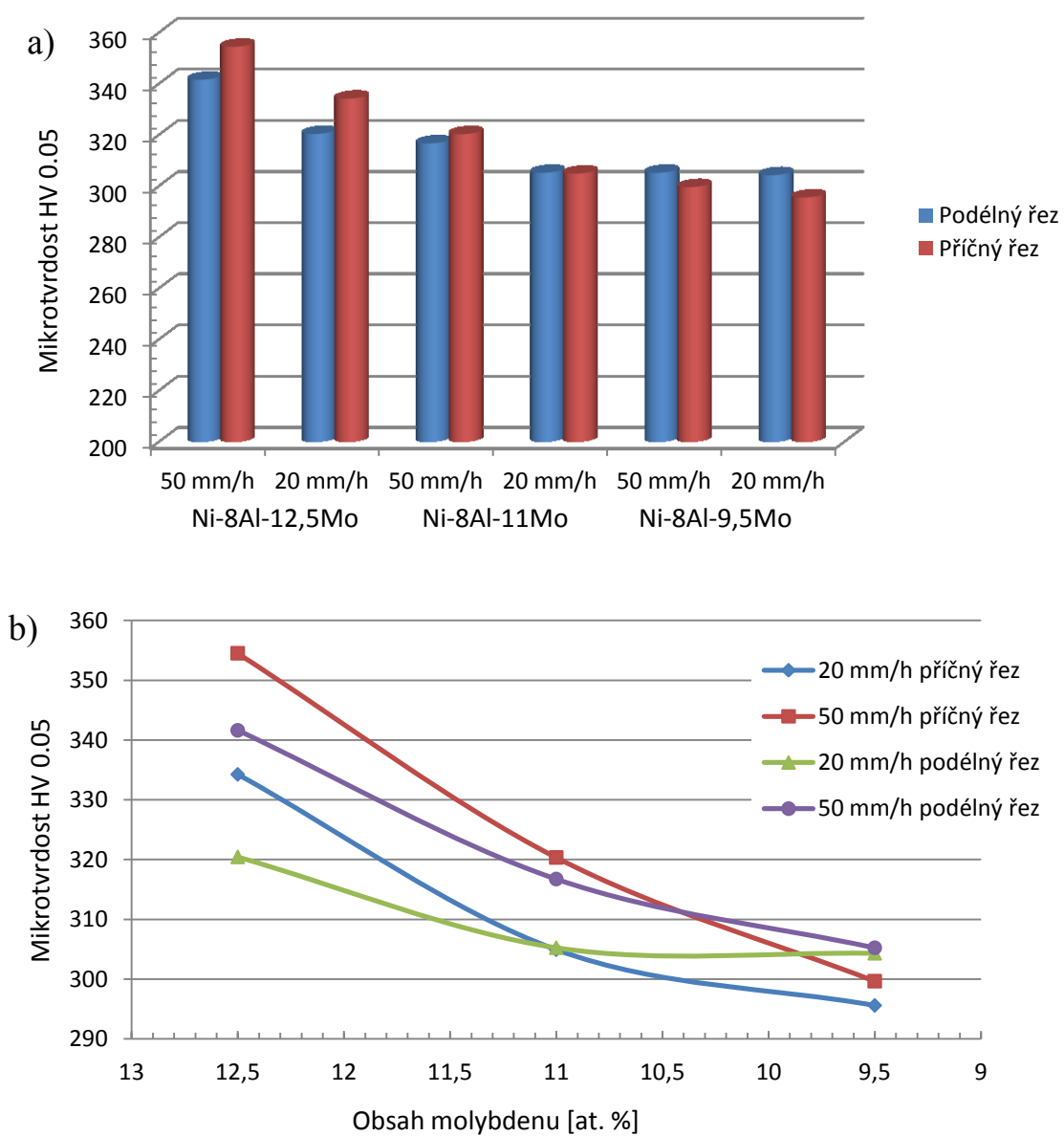
Označení vzorku	Rychlost směrové krystalizace [mm/h]	Řez	Mikrotvrдость HV 0.05
251.2	50	Podélný	342 ± 15
		Příčný	355 ± 18
251.3	20	Podélný	320 ± 10
		Příčný	334 ± 10
252.2	50	Podélný	317 ± 11
		Příčný	320 ± 11
252.3	20	Podélný	305 ± 9
		Příčný	305 ± 8
253.2	50	Podélný	305 ± 9
		Příčný	300 ± 10
253.3	20	Podélný	304 ± 5
		Příčný	296 ± 7

Fotodokumentace z měření mikrotvrlosti je na obrázku 39. Vyhodnocení mikrotvrlosti HV (tvrđost dle Vickerse) proběhlo automaticky s pomocí manuálního nastavení délky úhlopříček vtisku.

Z hodnot uvedených v tabulce 13 byly sestaveny grafy závislosti mikrotvrlosti na obsahu molybdenu a rychlosti směrové krystalizace v příčném a podélném řezu. Sestavené grafy jsou zobrazeny na obrázku 40a,b.



Obr. 39 Vpich z měření mikrotvrlosti HV 0.05



Obr. 40 Závislost mikrotvrlosti HV 0.05 jednotlivých vzorků: a) na rychlosti směrové krystalizace a b) na obsahu molybdenu v příčném a podélném řezu

Z tabulky 13 a sestrojených grafů je patrné, že vyšší hodnoty mikrotvrdosti vykazují vzorky s vyšším obsahem molybdenu v porovnání se vzorky s nižším obsahem molybdenu, a to jak v příčném, tak v podélném směru. Obsah molybdenu ve slitině má tedy na její mikrotvrdost zásadní vliv. Zároveň je patrné, že vyšší hodnoty mikrotvrdosti vykazují v rámci jednotlivých slitin vzorky, připravené vyšší rychlostí směrové krystalizace v porovnání se vzorky připravenými nižší rychlostí směrové krystalizace. Zajímavé je porovnání hodnot mikrotvrdosti v příčném a podélném řezu jednotlivých vzorků. U vzorků slitiny 251 byly naměřeny vyšší hodnoty mikrotvrdosti v příčném řezu v porovnání s řezem podélným a to v případě obou rychlostí směrových krystalizací. Vzorky slitiny 252 vykazují v příčném i podélném řezu shodné hodnoty mikrotvrdosti, rovněž v obou případech rychlostí směrových krystalizací. A v případě slitiny 253, tedy s nejnižším množstvím molybdenu, dokonce převyšují hodnoty mikrotvrdosti v podélném řezu hodnoty naměřené v řezu příčném, a to v případě obou rychlostí směrových krystalizací. Rychlost směrové krystalizace tedy také ovlivňuje výslednou mikrotvrdost slitiny.

7.7. Dílčí závěry

Na základě provedených experimentálních měření a pozorování mikrostruktury bylo dosaženo těchto poznatků:

- připravené vzorky vykazují směrově krystalizovanou strukturu
- z makroskopického hlediska mají zrna vzorků, připravovaných nižší rychlostí směrové krystalizace (20 mm/h), hrubší charakter oproti zrnům vzorků připravovaných vyšší rychlostí směrové krystalizace (50 mm/h)
- výrazný vliv chemického složení na výslednou makrostrukturu nebyl pozorován
- analýzou EDS bylo zjištěno, že se konečné chemické složení slitin výrazně neliší od požadovaného chemického složení
- analýzou EDS byly ve struktuře určeny tři typy fází: γ' - Ni_3Al , γ - tuhý roztok niklu a MoNi - molybdenové částice s převažujícím obsahem molybdenu
- všechny tři fáze jsou současně tvořeny niklem, hliníkem a molybdenem v různém poměru
- molybden se vyloučil v podobě částic MoNi, přičemž zbylý obsah molybdenu zůstal vázán v tuhém roztoku

- ve vzorcích s nízkým obsahem molybdenu byly částice MoNi detekovány ve velmi malém množství, ve vzorku s nejnižším obsahem molybdenu nebyly detekovány téměř vůbec
- fáze γ' má ve všech vzorcích velmi jemný charakter
- světlé oblasti v mikrostruktuře „dendritické“ se chemickým složením neliší od viditelných oblastí, jsou rovněž tvořeny fázemi γ' a γ , jedná se pouze o leptací efekt způsobený pravděpodobně jinou vzájemnou krystalografickou orientací těchto oblastí
- na vzorku s nejnižším obsahem molybdenu se leptací efekt neprojevil
- pórovitost vzorků závisí na rychlosti směrové krystalizace
- vzorky připravované vyšší rychlostí směrové krystalizace (50 mm/h) vykazují vyšší hodnoty pórovitosti v porovnání se vzorky připravovanými nižší rychlostí směrové krystalizace (20 mm/h)
- hodnoty pórovitosti v příčném a podélném směru v rámci jednotlivých slitin nevykazují výraznější rozdíly
- mikrotvrdost vzorků je závislá na obsahu molybdenu, vyšší hodnoty mikrotvrdosti vykazují vzorky s vyšším obsahem molybdenu
- zároveň vzorky s vyšším obsahem molybdenu vykazují vyšší hodnoty mikrotvrdosti ve směru příčném v porovnání se směrem podélným, u slitin s nižším obsahem molybdenu se tento efekt neprojevuje
- mikrotvrdost vzorků je rovněž závislá na rychlosti směrové krystalizace
- vyšší hodnoty mikrotvrdosti, v rámci jednotlivých slitin, vykazují vzorky připravované vyšší rychlostí směrové krystalizace (50 mm/h)

8. Závěr

Teoretická část této práce poskytuje přehled vývoje niklových slitin z hlediska legování, přípravy slitin s usměrněnou strukturou až po přípravu monokrystalů. Na výsledné charakteristiky struktury niklových superslitin má podstatný vliv množství a typ legujících prvků. Neméně významná je fáze γ' , která vykazuje vysoký stupeň uspořádání a tím výrazně přispívá ke zpevnění niklových superslitin. Molybden, případně wolfram, obsažený ve struktuře přispívá ke zpevnění tuhého roztoku. Významnou roli v oblasti niklových superslitin tvoří metody přípravy usměrněných struktur. Směrová krystalizace velkou měrou ovlivňuje mechanické vlastnosti niklových superslitin, čehož se dnes ve výrobní praxi již běžně využívá. Navíc vedly metody přípravy usměrněných struktur k přípravě monokrystalů, které svými mechanickými vlastnostmi převýšily dosud všechny známé typy niklových slitin. Monokrystalické slitiny se díky svým jedinečným vlastnostem s oblibou využívají pro vysokoteplotní aplikace v energetickém a leteckém průmyslu.

Vývoj materiálů s usměrněnou slitinou vedl k přípravě přirozených kompozitních materiálů zpevněných „in situ“. Mezi tuto skupinu materiálů patří slitiny na bázi Ni-Al-Mo, tvořené fází Ni_3Al , případně NiAl , zpevněné molybdenovými vlákny. Bylo prokázáno, že s vyšší rychlostí směrové krystalizace vzrůstá hustota molybdenových vláken v matici. Naopak při nižší rychlosti směrové krystalizace je hustota molybdenových vláken v matici nižší, tedy střední vzdálenost vláken v matici je větší. Zároveň však, vlivem nižších rychlostí směrové krystalizace, vzrůstá průměr těchto vláken.

Mechanické vlastnosti slitin na bázi Ni-Al-Mo dosahují vyšších hodnot než běžně používané niklové superslitiny, avšak jejich nevýhodou je nízká tažnost. Na mechanické vlastnosti slitin Ni-Al-Mo má podstatný vliv také aplikace vhodného tepelného zpracování. Pomocí tepelného zpracování lze řídit velikost a tvar fáze γ' , a tím i výsledné mechanické vlastnosti, které u tepelně zpracovaných slitin Ni-Al-Mo výrazným způsobem převyšují všechny běžné niklové superslitiny.

V praktické části této práce proběhla příprava vzorků Ni-Al-Mo o chemickém složení blízkém slitině IC6SX. Experimentální vzorky byly připraveny s různým obsahem molybdenu. Vzorky byly podrobeny směrové krystalizaci Bridgmanovou metodou s vertikálním uspořádáním kelímku rychlostmi 50 mm/h a 20 mm/h pro každý typ slitiny.

Během metalografického pozorování připravených vzorků bohužel nebyla nalezena žádná molybdenová vlákna v matici. Přirozeně krystalizovaný kompozit zpevněný „in situ“

molybdenovými vlákny se tedy nepodařilo připravit. Řešením by mohlo být použití jiné technologie přípravy usměrněné struktury, například použití krystalografického zárodku. Bylo by rovněž vhodné ověřit podmínky přípravy tohoto typu slitiny, tedy na bázi Ni_3Al a zpevněné molybdenovými vlákny, pro vyšší obsahy molybdenu.

I přesto, že se nepodařilo připravit strukturu zpevněnou molybdenovými vlákny, tedy přirozeně vláknitý kompozit krystalizovaný „in situ“, bylo provedeným měřením a pozorováním dosaženo zajímavých výsledků. Rovněž byly objasněny zajímavé anomálie pozorované ve struktuře připravených vzorků. Pro plné objasnění solidifikačních dějů působících na vznik přirozeně vláknitých kompozitů krystalizovaných „in situ“ je třeba provést navazující experimentální měření a vyzkoušet i další možné technologické metody přípravy těchto slitin.

9. Seznam použité literatury

- [1] DONACHIE, M. J., DONACHIE, S. J. *Superalloys: A Technical Guide*. 2. vyd. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2002. 439 s. ISBN-13: 978-0-87170-749-9
- [2] JONŠTA, Z., et al. *Žárupevné oceli a slitiny*. 1. vyd. Žilina: ZUSI, 2002. 392 s. ISBN 80-968605-6-9
- [3] Products: Innovative Alloys. *Special Metals* [online]. New Hartford, New York, USA: Special Metals Corporation, 2014 [cit. 2015 – 02 – 08]. Dostupné z <<http://www.specialmetals.com/products>>
- [4] POPOVIČ, J. *Studium fázových rovnováh v niklových slitinách s intermetalickými fázemi*. Disertační práce, Masarykova univerzita, Brno, 2009. 103 s. Školitel disertační práce doc. RNDr. Pavel Brož, Ph.D.
- [5] LOSERTO VÁ, M. *Progresivní materiály*. Učební text, 1. vyd. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2012. 268 s. ISBN 978-80-248-2575-5
- [6] CAUSIDIS, M. *Vliv způsobu přípravy slitin na bázi Ni na jejich výslednou strukturu*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Katedra materiálového inženýrství, 2012. 28 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.
- [7] ŽÁK, R. *Slitiny na bázi Ni₃Al v usměrněném stavu*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace, 2014. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.
- [8] POHLUDKA, M. *Vliv krystalizačních procesů na strukturu a vlastnosti intermetalické sloučeniny Ni₃Al*. Disertační práce, VŠB-TU Ostrava, Ostrava, 2014. 187 s. Školitel disertační práce prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.
- [9] MICHNA, Š., et al. *Encyklopedie hliníku*. 1. vyd. Prešov: Adin, 2005. 700 s. ISBN 80-89041-88-4
- [10] Nickel Based Single Crystal. *C-M Group* [online]. Muskegon, Michigan, USA: Cannon Muskegon Corporation, 1999, poslední revize 2004 [cit. 2015 – 02 – 22]. Dostupné z <http://www.c-mgroup.com/vacuum_melt_index/nickel_base_sx.htm>
- [11] KUCHAR, L., DRÁPALA, J. *Metalurgie čistých kovů: Metody rafinace čistých látek*. 1. vyd. Košice: Nadácia R. Kammela, 2000. 185 s. ISBN 80-7099-471-1
- [12] JIANG, L., Li, S., HAN, Y. Investigation on selection crystal behavior of a Ni₃Al-based single crystal superalloys IC6SX, 2011, National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China. *Procedia Engineering* 27. Great Britain: Elsevier Science Limited, 2012. s. 1135 – 1140.
- [13] KONG, Z., Li, S. Effects of temperature and stress on the creep behavior of a Ni₃Al base single crystal alloy, 2012, School of Automation, Beijing University of Post and Telecommunications, Beijing, China. *Progress in Natural Science: Materials International* 23. Great Britain: Elsevier Science Limited, 2013. s. 205 – 210.

- [14] BEI, H., GEORGE, E. P. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified NiAl-Mo eutectic alloy, 2004, Department of Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville, USA. *Acta Materialia* 53. Great Britain: Elsevier Science Limited, 2005. s. 69 – 77.
- [15] ISHAK, M., TAKAGI, H. The characteristics of unidirectional solidified Ni-Al-Mo alloys, 2012, Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Malaysia Pahang, Pekan, Pahang, Malaysia. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2012, roč. 43, č. 5, s. 416 – 420.
- [16] SEEMÜLLER, C., et al. Influence of fiber alignment on creep in directionally solidified NiAl-10Mo in-situ composites, 2012, Division of Physical Metallurgy, Institute of Applied Materials, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany. *Intermetallics* 35. Great Britain: Elsevier Science Limited, 2013. s. 110 – 115.
- [17] AI, CH., et al. Effect of withdrawal rate on microstructure and lattice misfit of Ni₃Al based single crystal superalloy, 2013, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing, China. *Journal of Alloys and Compounds* 592. Great Britain: Elsevier Science Limited, 2014. s. 164 – 169.
- [18] NASH, P., FIELDING, S., WEST, D. R. F. Phase equilibria in nickel rich Ni-Al-Mo and Ni-Al-W alloys, 1982, Department of Metallurgy and Materials Science, Imperial College of Science and Technology, London, Great Britain. *Metal Science* 17. Great Britain: IOM³ The Institute of Materials, Minerals and Mining, 1983, roč. 17, č. 4, s. 192 – 194.
- [19] KUBASCHEWSKI, O. Ni-Al-Mo Phase Diagram, *ASM Alloy Phase Diagrams Database* [online]. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2006, poslední revize 2015 [cit. 2015 – 03 – 13]. Dostupné z <<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>>
- [20] LI, P., LI, S., HAN, Y. Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al base single crystal superalloy IC6SX, 2010, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, China. *Intermetallics* 19. Great Britain: Elsevier Science Limited, 2011. s. 182 – 186.
- [21] LI, F., et al. Thermal cycle fatigue behaviors of a single crystal Ni₃Al base alloy, 2011, School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing, China. *Procedia Engineering* 27. Great Britain: Elsevier Science Limited, 2012. s. 1141 – 1149.
- [22] BEI, H., et al. Thermal-expansion behavior of a directionally solidified NiAl-Mo composite investigated by neutron diffraction and dilatometry, 2005, Department of Materials Science and Engineering, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee, USA. *Journal of Applied Physics* 97. USA: American Institute of Physics, 2005.